

Etude des précurseurs de la rupture diélectrique des isolations composites à matrice époxyde en électrotechnique.

Pascal Rain

▶ **To cite this version:**

Pascal Rain. Etude des précurseurs de la rupture diélectrique des isolations composites à matrice époxyde en électrotechnique.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Grenoble, 2010. tel-00579089

HAL Id: tel-00579089

https://theses.hal.science/tel-00579089

Submitted on 23 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MEMOIRE D'HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

présenté par

Pascal Rain

à l'Université de Grenoble

Sujet :

Etude des précurseurs de la rupture diélectrique des isolations composites à matrice époxyde en électrotechnique.

Composition du jury

Abderrahmane BEROUAL	Rapporteur
Nelly BONIFACI	Examinateur
Bruno FAYOLLE	Rapporteur
John Charles FOTHERGILL	Rapporteur
Jean-Luc REBOUD	Examinateur

G2Elab, Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble,
site polygone
INPG-CNRS-UJF,
BP 166,
25 avenue des Martyrs,
38042 Grenoble Cedex 9.

PREAMBULE

Le mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches demandé à l'Université Joseph Fourier doit comporter 50 pages dont une dizaine de pages de perspectives.

Il était logique de consacrer ce mémoire à l'un de nos deux thèmes de recherche principaux actuels, les charges d'espace (thème 3 de notre notice personnelle) ou le vieillissement des isolants (thème 4). Bien que les perspectives dans le domaine des charges d'espace soient considérables (Cf 7.1), celles dans le domaine du vieillissement des isolants organiques ne le sont pas moins. Les études du vieillissement sont à la croisée de plusieurs disciplines -chimie, physique, mécanique, génie électrique- correspondant à la nature des contraintes que subissent les matériaux dans les isolations. Pourtant, les études se font souvent au sein d'un même champ disciplinaire avec le risque d'avoir une vue partielle de la réalité et de ne pas prendre en compte les synergies de contraintes qui s'opèrent en réalité. Il nous a donc paru intéressant à l'occasion de ce mémoire d'essayer de regrouper les différentes approches d'un même matériau. Nous nous sommes concentrés sur le composite constituée d'une matrice résine époxyde avec une charge de silice, qui est utilisé pour le moulage de certains transformateurs pour la distribution de l'électricité.

INTRODUCTION.

Ce mémoire a pour objectif de faire une présentation synthétique des études sur la résine époxyde chargée utilisée en électrotechnique, du point de vue de sa tenue diélectrique et des phénomènes de fin de vie. Seule l'isolation en volume est considérée. Il concerne donc avant tout les isolations composites à matrice époxyde utilisées sous des champs de l'ordre de quelques kV/mm sur des distances millimétriques. Les phénomènes de surface ne sont pas abordés ici.

Un matériau d'isolation subit bien sûr une contrainte de champ électrique mais aussi en général une contrainte de température et diverses autres contraintes chimique ou mécanique. Dans la mesure où le matériau peut être en contact avec l'atmosphère, les effets de l'oxygène et de l'eau doivent être considérés. Ce mémoire tente donc de réunir les approches physico-chimiques et les approches électriques.

Pour un matériau initialement bien défini dans un matériel donné, en présence d'un champ de contraintes bien spécifié, il est possible d'imaginer à terme que des modèles permettront d'établir le vieillissement et la dégradation du matériau sur une durée de l'ordre de plusieurs décennies correspondant à la durée de vie souhaitée des matériels électriques en service. Cela nécessiterait de pouvoir combiner les différentes contraintes non indépendantes. Des estimations de durée de vie, selon des critères à définir, et donc en particulier la durée jusqu'à la survenue d'une rupture diélectrique pourraient en résulter. L'entreprise est très vaste dans la mesure où la modélisation de l'effet d'une seule contrainte commence seulement à apparaitre (modèle cinétique d'oxydation par exemple [*Khelidj06*]). Des efforts concertés entre disciplines ont eu lieu pour croiser les approches (cas du réseau COPOLA- COmposite & POLymer Ageing- initié par EDF en 2005 entre chimistes et mécaniciens). L'électricien devra donc s'appuyer à terme sur les modélisations issues de la chimie et de la mécanique et ajouter une « brique » électrique. En attendant, il importe d'explorer d'un point de vue semi-quantitatif les différents scénarios qui mènent au claquage, les effets du champ électrique seul mais aussi les combinaisons variées de contraintes qui peuvent affecter les isolations. C'est à cet objectif que ce mémoire veut contribuer pour le seul matériau considéré.

La première partie présente quelques aspects relatifs au matériau et à son utilisation, ainsi que les approches normalisées de durées de vie.

La deuxième partie commence avec un rappel concernant les modes de claquage des isolations solides qui permettra d'introduire une problématique essentielle: si le claquage résulte d'une décharge dans une cavité gazeuse, quelle est la dimension critique de la cavité et par quels processus une telle cavité peut-elle se former ? Seront ensuite présentés les effets connus du champ électrique qui peuvent participer au vieillissement du matériau avant l'apparition de décharges mesurables. Les mécanismes de propagation des arborescences électriques qui résultent le plus souvent de la formation de ces cavités gazeuses, ne font pas partie du champ de cette étude.

La troisième partie regroupe les effets de la température et de l'oxygène.

La quatrième partie s'intéresse aux effets de l'eau.

Après une brève conclusion, les perspectives que l'on peut proposer sur cette thématique et ce matériau seront détaillées. D'autres perspectives, ou bien dans la même thématique d'étude

du vieillissement mais sur un autre matériau, ou bien sur une autre thématique, celle des charges d'espace, seront ensuite présentées.

PLAN

1. PRESENTATION 11

1.1. UTILISATION DES COMPOSITES A BASE DE RESINE EPOXYDE EN ELECTROTECHNIQUE 11
1.2. CHARGES DE RENFORT ET SILANISATION 11
1.2.1. Les charges de renfort 11
1.2.2. La silanisation 12
1.3. LA RESINE EPOXYDE 13
1.4. DUREES DE VIE NORMALISEES 13
1.4.1. Critères de durée de vie. 13
1.4.2. Détermination normalisée de l'endurance thermique. 13
1.4.3. Estimation des durées de vie 14

2. INFLUENCES DU CHAMP ELECTRIQUE. 16

2.1. LES MODES DE CLAQUAGE DES ISOLATIONS SOLIDES 16
2.2. PHENOMENES AU SEIN DES CAVITES GAZEUSES DANS UNE ISOLATION SOLIDE. 17
2.2.1. La courbe de Paschen 17
2.2.2. Dimension critique des cavités d'après la courbe de Paschen 19
2.2.3. Impact d'une avalanche. 21
2.2.4. Impact d'un électron. 21
2.2.5. Décharges partielles dans les cavités 21
2.3. PHENOMENES DUS AU CHAMP ELECTRIQUE EN L'ABSENCE DE CAVITES. 22
2.3.1. Génération de charges d'espace en champ uniforme. 22
2.3.2. Champs seuils en géométrie divergente 23
2.3.3. Autres effets du champ électrique. 23
2.3.4. Effets comparés du champ électrique et de la température 24
2.4. CONCLUSION : 24

3. INFLUENCES DE LA TEMPERATURE ET DE L'OXYGENE 25

3.1. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE. 25
3.2. THERMO-OXYDATION 25
3.2.1. Généralités. 25
3.2.2. Cas de la résine époxyde. 25
3.2.3. Cas de la résine époxyde chargée. 26
3.2.4. Modélisations de l'oxydation 27
3.3. THERMOLYSE. 27
3.4. CONTRAINTES THERMO-MECANIQUES ET PHENOMENES DE RETRAIT 28
3.5. AUTRE EFFET DE LA TEMPERATURE : POST-RETICULATION. 28
3.6. IMPACT D'UN VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES. 28
3.6.1. Impact sur les propriétés diélectriques. 28
3.6.2. Impact sur la conduction et l'injection de charges. 30
3.6.3. Impact sur la tenue diélectrique. 30
3.7. CONCLUSION SUR LES EFFETS DE LA TEMPERATURE. 30

4. INFLUENCES DE LA TEMPERATURE ET DE L'EAU 32

4.1. INTRODUCTION 32
4.2. ABSORPTION DE L'EAU 32
4.2.1. Processus d'absorption eau-polymère. 32
4.2.2. Masse d'eau adsorbée sur le polymère. 33
4.2.3. Autres phénomènes d'absorption. 33
4.2.4. Cœfficient de diffusion 34
4.2.5. Durée de stabilisation 34
4.3. VIEILLISSEMENTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LA RESINE EPOXYDE DUS A L'EAU. 35
4.3.1. Effets physiques. 35
4.3.2. Effets chimiques 36
4.4. EFFETS MECANIQUES. 37
4.4.1. Décohésion 37
4.4.2. Dégradation mécanique 38

4.5. IMPACT SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES 38
4.5.1. Mécanismes principaux 39
4.5.2. Effets d'interface. 39
4.6. PHENOMENES AUX INTERFACES 41
4.6.1. Présence d'eau aux interfaces 41
4.6.2. Influence d'impuretés à la surface de la silice. 42
4.6.3. Evaluation des quantités d'eau aux interfaces 43
4.6.4. Intérêt de la silanisation 44
4.7. IMPACT SUR LA TENUE DIELECTRIQUE. 45
4.7.1. Impact de l'humidité sur la tension de claquage. 45
4.7.2. Génération de décharges partielles. 46
4.7.3. Influence de la température sur la tension d'apparition des décharges partielles. 47
4.7.4. Courbe de Paschen de la vapeur d'eau. 48
4.7.5. Synthèse : mécanisme de génération de la décharge. 48
4.7.6. Conclusion sur ce mode de rupture diélectrique. 49
4.8. CONCLUSION SUR LES EFFETS DE L'EAU SUR LA RUPTURE DIELECTRIQUE. 49

5. CONCLUSION 51

6. PERSPECTIVES 52

6.1. INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA TENUE EN TENSION DU COMPOSITE. 52
6.1.1. Détermination de la température d'apparition des décharges partielles sous fortes contraintes hygrothermiques. Approche par modélisation numérique. 52
6.1.2. Détermination de la température d'apparition des décharges partielles sous fortes contraintes hygrothermiques et influence des volumes libres. Approche expérimentale complémentaire. . 54
6.1.3. Epaisseur de l'eau en couche mince : examen de l'influence de la transition vitreuse. Approche expérimentale. 54
6.1.4. Estimation de la résistivité macroscopique du matériau et de l'épaisseur de l'interphase par approche numérique. 54
6.1.5. Etude thermodynamique locale de la transition liquide-vapeur. Approche théorique. 55
6.1.6. Détection optique et observation de la couche d'eau aux interfaces et de son changement de phase. Approche expérimentale. 55
6.1.7. Impact aux temps courts d'un conditionnement hygrothermique dans des conditions proches des conditions de service 56
6.1.8. Impact aux temps longs d'un conditionnement hygrothermique dans des conditions proches des conditions de service : dégradation chimique. 56
6.1.9. Impact des dégradations mécaniques dues aux effets physiques de l'eau sur les propriétés électriques 57
6.2. INFLUENCE DE L'OXYDATION SUR LA TENUE EN TENSION DU COMPOSITE. 57
6.2.1. Augmentation de la conductivité électrique due à l'oxydation. 57
6.2.2. Impact de l'oxydation sur la tenue diélectrique. 58

7. PERSPECTIVES SUR D'AUTRES THEMATIQUES 59

7.1. QUALIFICATION DE NOUVEAUX MATERIAUX D'ISOLATION DE MACHINES TOURNANTES. 59
7.1.1. Contexte, objectifs et apports de l'étude. 59
7.1.2. Perspectives. 60
7.2. QUALIFICATION DE MATERIAUX D'ENROBAGE DE STRUCTURES DE CONVERSION D'ENERGIE 61
7.3. CHARGES D'ESPACE. 61
7.3.1. Présentation générale. 61
7.3.2. Axe 1 : physique de l'injection des charges dans les polymères. 62
7.3.3. Axe 2 : dynamique des charges à fréquence industrielle. 62
7.3.4. Axe 3 : influence des charges sur la tenue diélectrique et le vieillissement des isolants. 63

8. REFERENCES 64

1. PRESENTATION

1.1. Utilisation des composites à base de résine époxyde en électrotechnique

La résine époxyde est utilisée dans l'appareillage électrique moyenne et haute tension [*Dakin74; Bardonnet*]:

- support isolant pour câbles de lignes à haute tension ;
- traversées pour introduire la haute tension dans un appareil (transformateur à huile, système à isolation gazeuse GIS) ;
- corps de disjoncteurs et d'interrupteurs sous gaz SF6 ;
- sectionneurs.

Elle est aussi utilisée dans les appareils de distribution et production :

- transformateurs de distribution de moyenne puissance ;
- transformateurs de mesure ;
- imprégnation de machines tournantes (alternateurs, moteurs).

Dans les appareillages, elle est armée de fibres de verre, en particulier pour supporter les contraintes mécaniques de traction. Dans les transformateurs, la résine est additionnée de poudre de silice, pour des raisons mécaniques, thermiques et économiques. Dans les machines tournantes, elle imprègne des tissus de verre et des rubans de mica.

La résine époxyde est un matériau diélectrique qui permet assez aisément de réaliser des électrodes moulées. Pour cette raison, elle peut être utilisée en laboratoire non pas pour étudier ses propriétés spécifiques mais comme solide isolant par exemple pour l'étude des décharges au sein de cavités.

1.2. Charges de renfort et silanisation

1.2.1. Les charges de renfort

Les isolations solides sont souvent renforcées par des charges minérales sous forme de fibres ou de grains. Les fibres améliorent considérablement la tenue mécanique en traction (cas des isolateurs). Les grains quant à eux améliorent la stabilité dimensionnelle du matériau en diminuant le retrait et le coefficient de dilatation, ce qui permet d'ajuster les coefficients de dilatation du polymère chargé et du métal enrobé.

Dans le cas de la résine d'enrobage de type DGEBA destinée à l'isolation électrique intérieure moyenne et haute tension, le coefficient de dilation thermique est de l'ordre de 60-70 µm/mK après réticulation [*Ciba98*]. Mélangée dans une proportion de 60% en masse avec de la farine de silice cristalline à faible dilatation, de l'ordre de 8 à 12 µm/mK selon son origine, ce coefficient s'établit 30 à 45 µm/mK dans la gamme de -50°C à 50°C. Cette valeur se rapproche donc de celle du cuivre des enroulements (autour de 16. 10^{-6} K^{-1}) ce qui permet de minimiser ces contraintes de dilatations différentielles dans la gamme vitreuse, la Tg étant de l'ordre de 65°C. Au-delà de la Tg, le coefficient de dilatation de la résine chargée augmente fortement (d'un facteur 3 entre 50°C et 100°C) mais l'impact de ces contraintes dans la zone caoutchoutique du matériau est atténuée de part son élasticité.

La silice améliore aussi la conductivité thermique de l'isolation, ce qui facilite l'évacuation de la puissance dissipée par effet Joule dans les conducteurs. En revanche, la silice dégrade certaines propriétés initiales du matériau : plus grande fragilité mécanique et moindre tenue diélectrique, malgré un effet barrière à la propagation des arborescences électriques aux temps

courts. Enfin, pour les applications, l'aspect économique n'est pas négligeable : la silice a un moindre coût de revient que la résine époxyde.

Il ne s'agit pas de silice SiO_2 à proprement parler mais de verres plus ou moins purifiés. Les fibres de verre E-glass qui ont de bonnes propriétés électriques sont exemptes d'oxydes alcalins. Elles sont composées de silice (SiO_2) à 55%, mais aussi d'oxyde de calcium (CaO) 16-17%, d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) 14-15%, d'oxyde de bore (B_2O_3) 8-10%, d'oxyde de magnésium (MgO) 4 % [*Bourgeois06; Bascom70*]. Les grains sont en général de la poudre de quartz mais des particules de silice amorphe peuvent aussi être utilisées.

Le trihydrate d'aluminium, ou alumine trihydratée, $Al(OH)_3$ est également utilisé pour ses propriétés ignifugeantes dans les transformateurs pour utilisations intérieures (gamme TrihAl de France-Transfo). Sa décomposition est endothermique et dégage de la vapeur d'eau.

1.2.2. La silanisation

1.2.2.1. Principe

Les agents de couplage silane sont utilisés pour renforcer la charge et pour stabiliser l'interface en créant des liaisons chimiques entre la matrice et les particules. La silanisation permet de diminuer le pourcentage de contraintes irréversibles durant l'exposition au vieillissement hygrothermique [*Kaelble77*]. Une synthèse à ce sujet est proposée dans [*Bergeret*].

1.2.2.2. Réalisation

La silanisation consiste à traiter les charges de renfort en verre, donc à base de silice, avec des agents de couplage silane. Le procédé consiste à faire réagir les silanols en surface du verre avec ce silane hydrolysé :

$$\text{Glass}{\equiv}\text{Si}{-}\text{OH} + \text{RSi(OH)}_3 \rightarrow \text{Glass}{\equiv}\text{Si}{-}\text{O}{-}\underset{\displaystyle \text{R}}{\overset{\displaystyle \text{OH}}{\text{Si}}}{-}\text{OH} + \text{H}_2\text{0} \qquad (2)$$

Le terminal silanol peut ensuite réagir avec d'autres silanols à la surface du verre ou avec des agents de couplage. Le groupe R qui peut contenir des fonctions vinyle, amine ou époxyde pourra réagir avec la résine [*May88*]. Une efficacité correcte (80%) peut être obtenue si l'agent de couplage silane est mélangé à la résine. Les interactions dipolaires sont suffisamment attractives pour lui permettre de migrer vers les surfaces réactives [ibid.].

Ces liaisons chimiques covalentes ainsi établies entre la résine et la charge de renfort sont plus énergétique que les liaisons physiques de type liaison de Van der Waals et liaison hydrogène. Elles améliorent donc l'adhésion entre les charges et la matrice époxyde donc la résistance à l'eau. En effet, les liaisons hydrogène de l'eau vers l'atome d'oxygène d'un oxyde sont inférieures à 65 kJ/mole [*Nguyen96; Nguyen98*], ou 0,67 eV. Leur énergie est donc bien inférieure aux liaisons covalentes établies par la silanisation. La silanisation favorise également l'adhésion sur le métal [ibid.].

1.3. La résine époxyde

De nombreuses synthèses ont été consacrées à la résine époxyde [*May88 ; Bardonnet*]. Signalons simplement qu'elle a rapidement été utilisée dans les applications électriques sous champ électrique élevé parce qu'elle permet le moulage de pièces de dimensions variées sans que sa mise en œuvre ne provoque la formation de cavités gazeuses néfastes à l'isolation. Malgré des remises en question dues au coût énergétique du moulage (réticulation à chaud) ou à son origine liée au pétrole, son utilisation n'est pas à notre connaissance remise en question à l'heure actuelle. Dans un certain nombre d'applications, le polyuréthane est utilisé à la place de la résine époxyde. Dans une moindre mesure, c'est le cas aussi des résines silicones qui apportent des propriétés spécifiques mais dont l'utilisation est beaucoup plus onéreuse.

1.4. Durées de vie normalisées

1.4.1. Critères de durée de vie.

Un critère de fin de vie communément utilisé est la diminution de 50% de la contrainte à la rupture mécanique, mesurée en général en traction. Ce critère permet de comparer les matériaux et peut donc contribuer à leur sélection. Des critères de pertes de masse avec des seuils à 1,2%, 4% ou 5% sont aussi couramment utilisés.

Les appareils électriques fonctionnant sous haute tension peuvent présenter des décharges partielles. Parmi d'autres indicateurs (courant moyen de décharges, énergie moyenne), la charge maximum est considérée comme un indicateur pertinent de criticité. Cependant, elle ne peut pas être utilisée comme critère de détérioration d'une isolation, pas plus que comme indicateur de durée de vie restante [*Laurent92*]. En effet, il a été montré sur des cavités calibrées que l'amplitude comme la fréquence des décharges évoluaient dans le temps de façon non monotone [*Fruth92; Gutfleisch95*]. Plusieurs facteurs dont la modification du champ dans la cavité due aux espèces ioniques générées par les décharges expliquent ces fluctuations.

1.4.2. Détermination normalisée de l'endurance thermique.

Les essais de vieillissement thermique accéléré fournissent les durées nécessaires pour qu'une propriété se dégrade jusqu'à un point préalablement défini (par exemple au niveau des critères de fin de vie mentionnés ci-dessus). La Figure 1 illustre le principe de cette méthode.

Ces durées sont ensuite reportées en coordonnées logarithmiques en fonction de l'inverse de la température pour obtenir la droite de durée de vie par interpolation linéaire (Figure 2).

L'indice de température (IT) du matériau est défini comme la température en °C au-delà de laquelle la propriété sélectionnée s'est dégradée jusqu'à un point préalablement défini en un temps donné. Ce temps est en général de 20 000 h [*CEI216-01*]. Il est obtenu par extrapolation de la droite issue des durées de vieillissement. La norme précise les précautions à prendre compte-tenu de la dispersion des mesures. Cet indice de température permet de déduire la « classe » du matériau qui caractérise son endurance thermique par comparaison avec des valeurs seuils à 105°C, 130 °C, 155°C, 180°C, etc…Ces classes de température autrefois désigné par des lettres sont désormais désigné par la valeur de la température, ainsi la classe F est devenue classe 155, la classe H classe 180, etc…

Cette démarche se fonde sur l'hypothèse que la loi d'Arrhenius s'applique au matériau, tout au moins dans la gamme de température considérée.

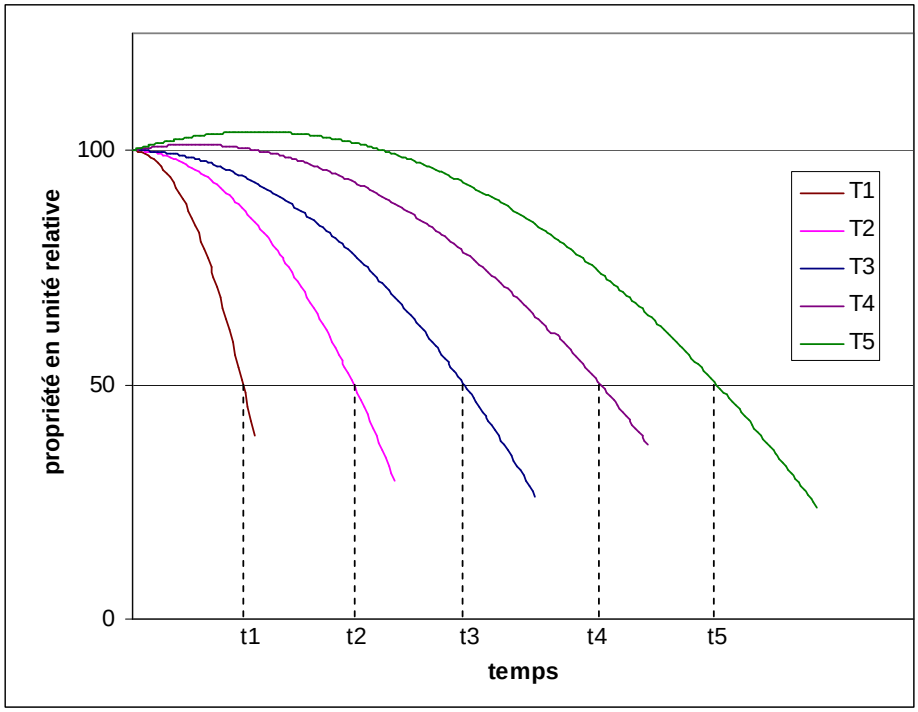


Figure 1 : détermination du temps jusqu'au point limite pour chaque température.

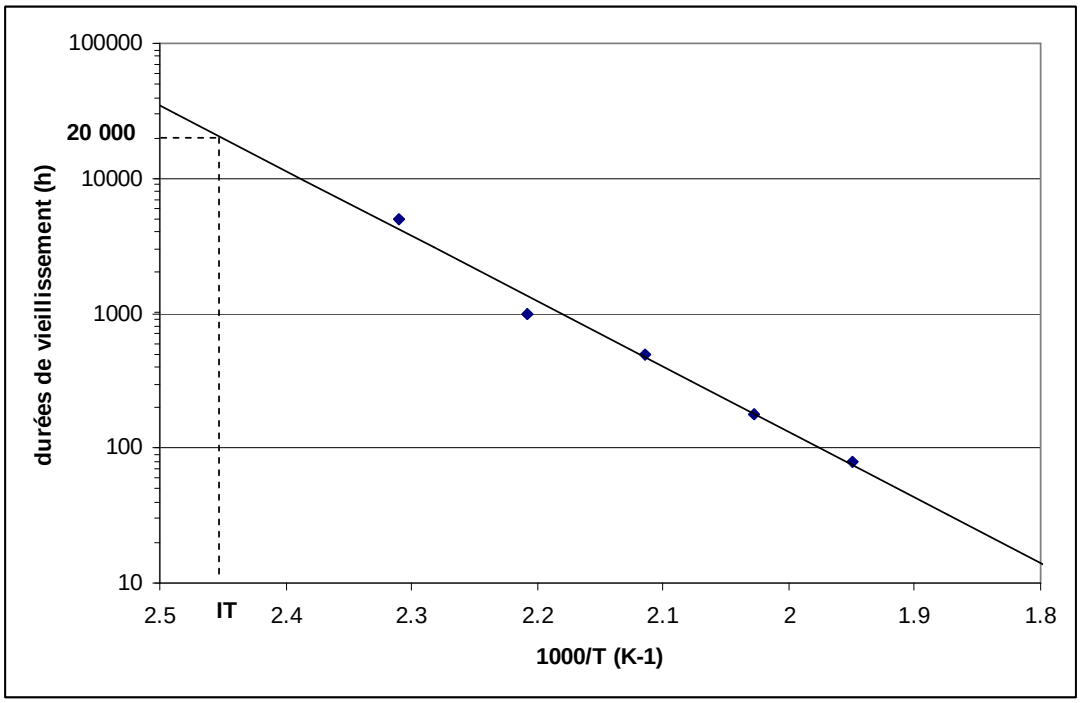


Figure 2 : droite de durée de vie et détermination de l'indice de température.

1.4.3. Estimation des durées de vie

De nombreuses études ont dans les années 80 essayé de bâtir des modèles de vieillissement de matériaux isolants afin d'évaluer leur durée de vie [*Simoni81, Montanari93*]. Plusieurs se fondaient sur la loi d'Arrhenius, et intégraient des contraintes autres que la température, en particulier le champ électrique, ou des phénomènes de non-linéarité avec des seuils bas de champ électrique en deçà desquels le vieillissement était considéré comme inexistant.

Ces modèles ont buté sur plusieurs obstacles :

- selon la propriété retenue comme critère de fin de vie (perte de masse, rupture mécanique, tension de claquage), les estimations peuvent nettement différer [*Montanari88*] ;
- comme souligné dans [*Le Huy90*], les fins de vie obtenues peuvent être manifestement trop faibles donc irréalistes, ce qui rend l'exercice assez formel ;
- construits à partir de mesures diverses, ces modèles de comportement ne proposaient pas d'interprétation des processus mis en jeu et avaient donc une base physico-chimique faible. En effet, l'utilisation du modèle arrhénien dans le cas du vieillissement thermique d'un réseau époxyde-anhydride est contestable dans la mesure où le processus dominant qu'est l'oxydation s'effectue en deux phases [*Le Huy90*], et que la première phase ne dure que quelques centaines d'heures ce qui est négligeable par rapport à la durée de vie du matériau.

Plus généralement, le laboratoire de Vieillissement des Matériaux Organiques de l'ENSAM Paris met en garde contre une utilisation abusive de la loi d'Arrhenius. A travers un certain nombre d'illustrations, il montre que les domaines d'application de cette loi sont plutôt du domaine de l'exception *[Audoin07]*.

2. INFLUENCES DU CHAMP ELECTRIQUE.

Cette partie a pour objectif de recenser les principaux modes de dégradation induits par le champ électrique.

2.1. Les modes de claquage des isolations solides

Les mécanismes connus de rupture diélectrique ont déjà été décrits précisément [*Dissado92*]. Il s'agit ici seulement de les rappeler afin d'introduire les développements qui suivront.

La rupture de l'isolation, ou claquage, peut être due à différents mécanismes tels que le claquage électro-mécanique, le claquage thermique, le claquage électronique ou le claquage par décharges et propagation d'arborescences électriques.

Le claquage électro-mécanique est provoqué par la pression électrostatique exercée par les électrodes sur l'isolant. Une pression trop importante entraîne une diminution de l'épaisseur de l'isolant et ainsi une augmentation du champ électrique, ce qui amplifie encore l'effet. Si la pression exercée devient supérieure à la résistance à la compression, la rupture intervient. La pression électrostatique étant en $\varepsilon E^2/2$, des champs de l'ordre du MV/mm seraient nécessaires pour vaincre une résistance à la compression de 100 MPa comme celle de l'époxy à l'état vitreux. De tels niveaux de champs ne seraient envisageables que sur des couches très minces.

Le claquage thermique est du à une augmentation de la conductivité électrique du matériau avec la température. Une augmentation de la température du diélectrique provoque alors une augmentation de la densité de courant, donc des pertes, ce qui contribue à un échauffement supplémentaire. En l'absence d'une dissipation thermique suffisante, un emballement thermique a lieu. Ce phénomène a pu être observé dans des films de condensateurs soumis à des champs continus très élevés (centaines de kV/mm).

Le claquage électronique est susceptible d'intervenir à des champs très élevés. Seul le champ électrique est déterminant. Plusieurs théories ont été proposées dans lesquelles les électrons acquièrent des énergies considérables ou se multiplient par avalanches. De tels mécanismes n'ont pas reçu de validation expérimentale dans les isolations électrotechniques.

Le claquage par décharges résulte de la propagation d'une arborescence électrique, structure filamentaire ramifiée constituée de micro-canaux (Figure 3). La propagation des arborescences électriques ainsi que leur modélisation ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux y compris dans la résine époxyde [*Champion94a, Champion94b, Champion 95, Dissado02*]. Ces arborescences peuvent être engendrées par des renforcements locaux de champ, comme les géométries pointe/plan utilisées en laboratoire, ou dans les matériels électriques par des cavités gazeuses, sièges de décharges qui viennent perforer le solide et dans lequel elles se prolongent. Dans les solides, ces arborescences conduisent à une dégradation irréversible du matériau à moins que des écrans viennent s'interposer, comme les agglomérats de paillettes de mica utilisées dans les isolations des machines tournantes. La présence de charges de renfort minérales augmente le temps de propagation de l'arborescence, donc le temps de retard au claquage, mais celui-ci reste inéluctable.

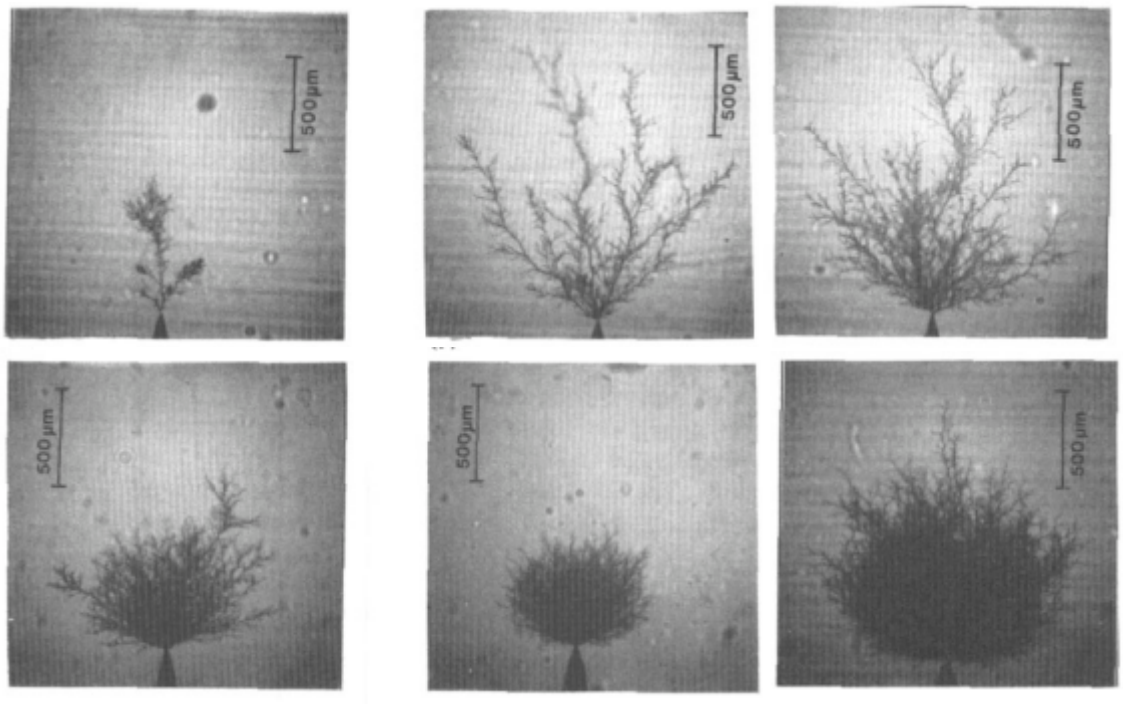


Figure 3 : arborescences électriques dans une résine époxyde après 30 minutes à 7, 9, 10, 11, 12.5 et 15 kVeff [Champion94].

Le mode de rupture par arborescence électrique est le seul mode susceptible d'intervenir dans les isolations d'une épaisseur de l'ordre du millimètre. Si l'on exclut la présence d'inclusions métalliques, la seule origine envisageable de cette arborescence est une cavité gazeuse. Il importe donc de cerner la dimension critique de ces cavités au-delà de laquelle le claquage pourra survenir. Une approche assez rudimentaire est proposée ci-après pour justifier les ordres de grandeur. Les conditions d'apparition d'une arborescence à partir d'une cavité font l'objet d'une activité importante actuellement.

2.2. Phénomènes au sein des cavités gazeuses dans une isolation solide.

Pour les mécanismes de claquage dans les solides qui font intervenir une cavité gazeuse, il est nécessaire de calculer le champ dans cette cavité et d'évaluer les phénomènes de décharges dont elle peut être le siège. Une première approche est fournie par la courbe de Paschen.

2.2.1. La courbe de Paschen

La courbe de Paschen fournit la tension de claquage d'un gaz en champ uniforme en fonction du produit pression × distance inter-électrode [*Meek78*]. Celle de l'air à 20°C est représentée sur la Figure 1 [*Dakin74b*]. Cette courbe présente un minimum, le minimum de Paschen. Physiquement, ce minimum s'explique par le fait que le développement des avalanches électroniques résulte d'un compromis : à distance donnée, si la pression augmente, le libre parcours moyen de l'électron sera plus faible et donc le champ d'accélération devra être augmenté en compensation pour atteindre l'énergie d'ionisation nécessaire à la multiplication électronique. Inversement, si la pression du gaz est trop faible, les électrons arrachés lors des collisions seront trop dispersés pour constituer une avalanche.

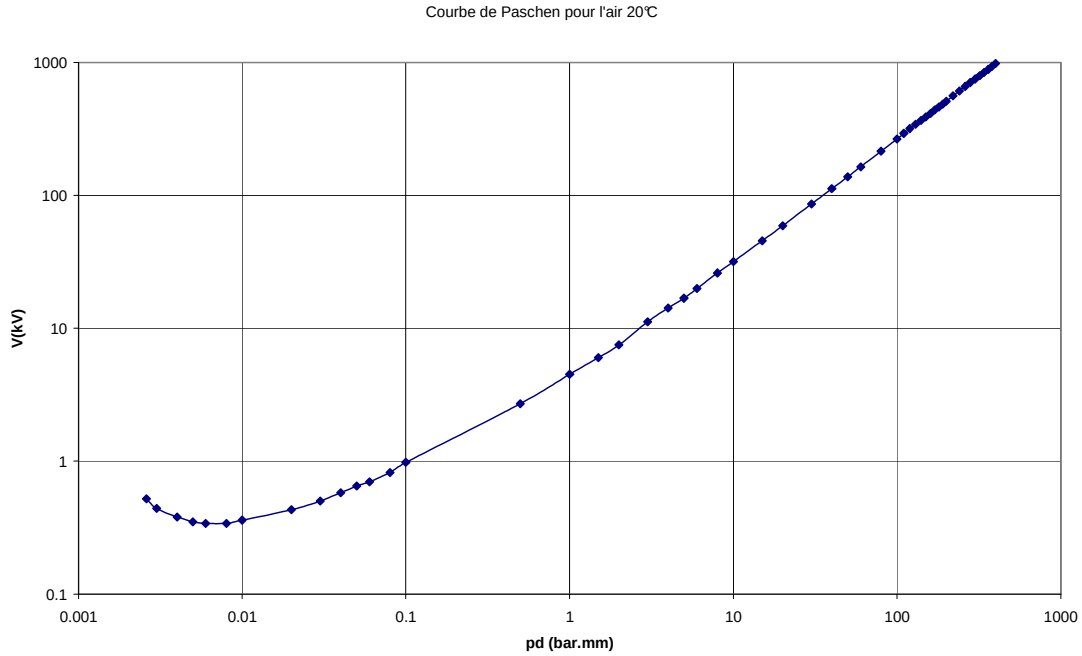


Figure 4 : courbe de Paschen dans l'air à 20°C [Dakin74b].

En champ uniforme dans un solide, la courbe de Paschen fournit une évaluation du seuil d'apparition de décharges. En réalité, des décharges d'amplitude plus faibles peuvent avoir lieu. Il peut s'agir de simples avalanches ou même de successions d'avalanches. Le seuil de Paschen correspond tout au moins à une forte augmentation de l'amplitude de la décharge. D'un point de vue expérimental, la sensibilité des dispositifs de mesure de décharges partielles, de l'ordre de 0.2 pC soit environ 10^6 charges élémentaires ne permet pas de détecter des décharges de faible amplitude. Une instrumentation optique (photomultiplicateur, caméra sensible) permet d'étendre la plage de mesure.

Les Tensions d'Apparition de Décharges Partielles (TADP) en présence de cavités peuvent être en bon accord avec les tensions de Paschen estimées sur les épaisseurs correspondantes. C'est le cas pour des isolants tissu de verre/mica/résine de machine tournante en présence de délaminations entre plans d'enrubannage, consécutives à un vieillissement thermo-oxydatif : les TADP sont en accord avec les tensions de Paschen estimées sur les épaisseurs des délaminations, observées sur les découpes des échantillons après essais [*Schlupp09*].

Dans un isolant organique, la présence de décharges de ce niveau conduit irrémédiablement au développement d'une arborescence électrique et au claquage de l'isolant. La présence de certains écrans minéraux, disposés sous forme de barrières perpendiculaires au champ, permet d'éviter que ces décharges ne détériorent l'isolation. C'est le cas des paillettes de mica utilisées sous forme de ruban dans les machines tournantes (alternateurs et moteurs). Les isolations à base de mica peuvent supporter des décharges de faible amplitude pendant une durée très largement supérieure à la vie de l'appareil [*Petit05a*]. En revanche, une imprégnation insuffisante peut être à l'origine de cavités de plusieurs centaines de microns, ce qui peut provoquer le claquage en quelques minutes malgré la présence du mica [*Vogelsang06*].

A partir de la courbe de Paschen, il est donc possible d'évaluer la dimension des cavités susceptibles d'être le siège de décharges mesurables.

2.2.2. Dimension critique des cavités d'après la courbe de Paschen

2.2.2.1. Rappel d'électrostatique

A la séparation de deux milieux diélectriques plans, la troisième équation de Maxwell ($\mathrm{div}\,\vec{D} = \rho$) conduit en l'absence de charges électriques à l'interface à la continuité de la composante normale de l'induction électrique :

$$D_{1,n} = D_{2,n} \tag{1}$$

La deuxième équation de Maxwell ($\mathrm{rot}\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$) conduit à la continuité de la composante tangentielle du champ :

$$E_{1,t} = E_{2,t} \tag{2}$$

Considérons que le premier milieu est un solide de permittivité relative ε_r et que le deuxième est rempli de gaz. La relation (1) s'écrit alors :

$$\varepsilon_r E_{1,n} = E_{2,n} \tag{3}$$

Il apparait donc que le champ dans le gaz est renforcé par rapport au champ dans le solide d'un facteur égal à la permittivité du solide. Cet effet est d'autant plus néfaste à la tenue de l'isolation que la tenue diélectrique du gaz est moins bonne que celle du solide. C'est une des raisons pour laquelle les permittivités des isolations où des cavités gazeuses sont susceptibles d'apparaitre doivent être les plus petites possibles.

2.2.2.2. Cas des cavités perpendiculaires au champ.

Soit un diélectrique d'épaisseur D et de permittivité relative ε_s soumis à une tension V. Considérons dans le diélectrique une cavité gazeuse de permittivité relative ε_g d'épaisseur d_g disposée perpendiculairement au champ.

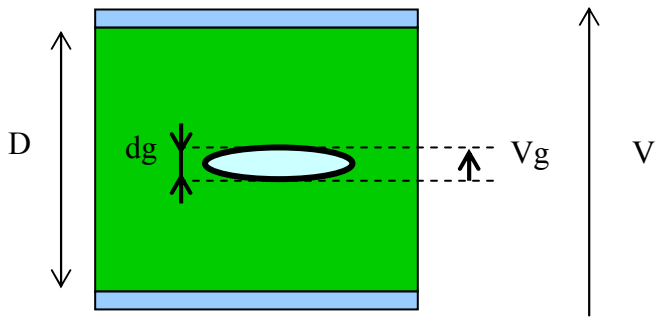


Figure 5 : cavité perpendiculaire au champ.

La loi de conservation de la composante normale de l'induction électrique permet d'établir la relation entre la tension V_g aux bornes de la cavité et la tension appliquée V :

$$V = V_g \{1 + (\varepsilon_g / \varepsilon_s)(D - d_g)/d_g\} \tag{5}$$

Pour une isolation d'une épaisseur donnée et soumise à une tension donnée, il est donc possible d'estimer la taille critique de cavité aux bornes de laquelle la tension dépasse la tension de Paschen.

A partir de la courbe de Paschen de l'air à 20°C, considérons une isolation de permittivité $\varepsilon_s = 4$ soumise à un champ de 3 kV_{eff}/mm à pression atmosphérique. Le Tableau 1 résume les épaisseurs critiques de cavité pour des épaisseurs d'isolation de 0,5, 1 et 2 mm :

Tableau 1 : épaisseur critique des cavités d'après la courbe de Paschen;
air 1 bar, 25°C ; $\varepsilon_s = 4$; E=3 kV_{eff}/mm.

D (mm)	dg critique (µm)
0.5	50
1	40
2	30

Il apparait que ces épaisseurs critiques sont de l'ordre de quelques dizaines de microns. Elles diminuent avec l'épaisseur de l'isolation à champ constant.

Si l'on considère que la cavité est remplie d'hydrogène, avec les mêmes hypothèses que ci-dessus, les épaisseurs de cavité critique diminuent à des valeurs proches d'une vingtaine de microns (Tableau 2).

Tableau 2 : épaisseur critique des cavités d'après la courbe de Paschen;
H_2 1 bar, 25°C ; $\varepsilon_s = 4$; E=3 kV_{eff}/mm.

D (mm)	dg critique (µm)
0.5	20
1	19
2	18

2.2.2.3. Cas des cavités parallèles au champ.

Soit un diélectrique d'épaisseur D et de permittivité relative ε_s soumis à une tension V. Considérons dans le diélectrique une cavité gazeuse disposée parallèlement au champ, de permittivité relative ε_g et de dimension dans le sens du champ d_g.

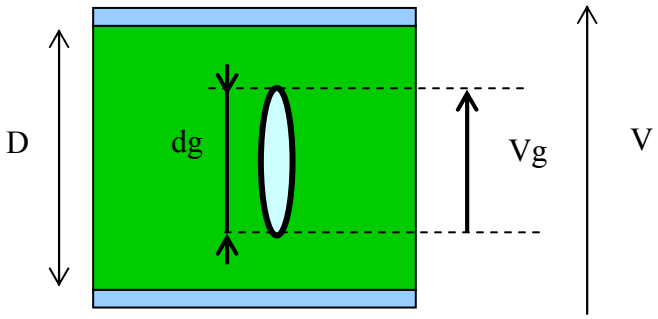


Figure 6 : cavité perpendiculaire au champ.

D'après la loi de conservation de la composante tangentielle du champ électrique, le champ dans le gaz est égal au champ dans le solide :

$$E_g = E_s \qquad (5)$$

D'où la relation entre la tension V_g aux bornes de la cavité et la tension appliquée V :

$$V/D = V_g / d_g \qquad (6)$$

A partir de la courbe de Paschen de l'air à 20°C, on considère une isolation soumise à un champ de 3 kV_{eff}/mm. Quelle que soit la permittivité du solide, la longueur critique de la cavité est de 1 mm. Dans l'hydrogène, la longueur de la cavité critique serait de 0.2 mm.

2.2.3. Impact d'une avalanche.

Des avalanches peuvent avoir lieu sous le seuil de Paschen donc pour des cavités plus petites. Les conditions d'apparition et les impacts de telles avalanches sont mal identifiés. C'est un domaine sur lequel une activité se concentre actuellement.

2.2.4. Impact d'un électron.

Un électron dans une cavité gazeuse accéléré sur une distance d et sous un champ électrique E acquiert une énergie :

$$W = eEd \quad (4)$$

Au-delà d'une énergie correspondant aux énergies de liaison du polymère, l'électron contribue à la destruction du matériau. Sous un champ de plusieurs centaines de kV/mm, une croissance de cavités a ainsi été observée, sans que des décharges n'aient été mesurées, dans la gamme de 0,1-1µm [*Shibuya77*]. Sous un champ de quelques kV/mm, cette énergie ne peut être acquise par un électron que dans des cavités de taille supérieure au micron.

En deçà de ce niveau d'énergie, donc en deçà de cette épaisseur de cavité pour ce niveau de champ, les électrons ne peuvent provoquer d'ionisation. En revanche, ils sont piégés, ce qui provoque un échauffement local. Sous tension alternative, des recombinaisons peuvent avoir lieu avec des charges positives injectées. Ces recombinaisons engendrent des photons qui peuvent à leur tour engendrer une ionisation du gaz et donc générer un électron germe. Au-delà de 2 eV, la formation de radicaux est possible [*Autrans08*].

En considérant toujours des gradients de tension de l'ordre de quelques kV/mm proches des champs de service pour l'application considérée, des cavités de dimensions inférieures à quelques centaines de nm ne sont donc pas affectées par l'effet du champ sur un électron.

2.2.5. Décharges partielles dans les cavités

2.2.5.1.Etude physique.

Niemeyer a proposé une description détaillée des décharges successives pouvant apparaitre dans une cavité artificielle introduite dans une résine époxyde. Il distingue cinq phases jusqu'à l'apparition d'une arborescence [*Niemeyer95*] et propose une modélisation des décharges de type streamer.

2.2.5.2.Etude statistique.

En raison de sa facilité de mise en œuvre, la résine époxyde a été utilisée pour développer des méthodes d'identification de défauts dans les isolations. Des cavités artificielles de formes, dimensions et orientations dans le champ électrique variées ont été introduites dans l'isolant. En complément d'autres sources de décharges étudiées (arborescences électriques volumiques dans un fluide ou dans un solide, en surface d'un solide, particule flottante, etc..), le traitement statistique des décharges partielles correspondantes a permis de proposer des outils d'identification de défauts d'isolation à partir des distributions des amplitudes ou du nombre de décharges partielles dans la phase de la tension appliquée [*Tanaka80*; *Okamoto86*; *Gulski92*; *Kreuger93*]. Il s'agit donc d'une évolution de méthode par rapport aux courbes de

Lissajous traditionnellement utilisées [*CIGRE69*] mais avec la même préoccupation d'estimer la durée de vie des installations.

2.3. Phénomènes dus au champ électrique en l'absence de cavités.

2.3.1. Génération de charges d'espace en champ uniforme.

Comme signalé en préambule, ce domaine pourrait faire l'objet d'une synthèse spécifique mais pour d'autres matériaux et applications, essentiellement le polyéthylène utilisé sous tension continue dans les câbles. On s'intéresse ici à qui peut concerner la résine époxyde sous champ alternatif.

2.3.1.1. Dynamique des charges.

La présence de charges d'espace a été observée dans la résine époxyde sous tension continue [*Iizuka99*, *Griseri02*, *Guillermin02, Gallot-Lavallée05*]. L'injection de charges peut avoir lieu à des champs de quelques kV/mm. Au-delà d'un champ seuil, 10 à 15 kV/mm selon les études, les densités de charges d'espace deviennent plus importantes. L'augmentation de la densité de courant et de l'électroluminescence au niveau de ce champ seuil confirme le phénomène. Les influences de la température et de la présence d'eau ont été décrites. Cependant, les observations différent d'une étude à l'autre à cause du type de résine utilisée et/ou du type d'électrode (métallisées ou non, nature du métal). Des études plus récentes se sont consacrées à mieux cerner les paramètres d'injection des charges dans certains polymères [*Taleb09, Tran10*].

2.3.1.2. Impact sur la tenue diélectrique.

L'impact de l'accumulation de charges d'espace sur la rigidité diélectrique a été mis en évidence dans le polyéthylène sous des champs continus de plusieurs dizaines de kV/mm [*Zhang96*]. Les charges injectées peuvent s'accumuler et provoquer des renforcements de champ locaux. L'hypothèse généralement retenue pour expliquer la génération d'une arborescence électrique est la présence d'une cavité gazeuse affectée par ce champ renforcé jusqu'au seuil d'amorçage. Dans la résine époxyde, la survenue d'un claquage a été observée après une polarisation continue de 12 kV/mm [*Gallot-Lavallée05*]. Elle a été attribuée à la présence d'hétérocharges positives à proximité de la cathode. Concernant la résine époxyde chargée utilisée sous tension alternative à des champs nettement plus faibles que dans le polyéthylène, l'impact de l'injection de charges sur la tenue diélectrique n'a pas été mis en évidence. De nombreux travaux se consacrent actuellement à étendre les observations de charges d'espace aux fréquences industrielles.

2.3.1.3. Impact sur le vieillissement.

Les charges d'espace provoquent des déformations électromécaniques qui peuvent être à l'origine de microcavités. C'est en ce sens qu'elles auraient un rôle dans le vieillissement du matériau [*Dissado98*].

La recombinaison de charges pourrait être à l'origine de mécanismes de vieillissement via des phénomènes radiatifs ou radicalaires [*Kao84*]. Ceci justifie l'étude de l'électroluminescence des isolants. Cette technique est délicate à cause des sources de lumière parasites dues à des décharges, et complexe à cause des nombreux phénomènes qui peuvent être à l'origine d'émission lumineuse : thermoluminescence, chimiluminescence (observée à cause de la réticulation jamais complète du réseau époxyde et des réactions équilibrées

entretenues), oxyluminescence (due à l'oxydation en présence d'oxygène). Elle conduit à des champs seuils proches de ceux observés par d'autres techniques [Laurent03].

2.3.2. Champs seuils en géométrie divergente

A partir d'électrodes pointes moulées dans la résine, la mise en œuvre d'un certain nombre de techniques a permis de mettre en évidence des seuils de champ concernant les phénomènes prédisruptifs. Il peut s'agir de mesures électriques (décharges, courant, rigidité diélectrique [*Tangen74*]), de techniques de visualisation [*Shibuya77*], de mesure de la lumière émise (photomultiplicateur, analyse spectrale [*Stone92*]).

Vis-à-vis de l'apparition d'arborescence à 50 Hz, Shibuya et al mettent en évidence un champ seuil de 300 kV_{cr}/mm. Cela signifie qu'un champ jusqu'à cette amplitude peut être appliqué pendant des milliers d'heures sans qu'aucun phénomène ne soit observable ou détectable au niveau de la pointe sous tension. De même, par une évaluation statistique à partir de mesures de claquage sur rampe de tension assez rapide, Tangen et al évaluent en géométrie sphère/plan avec des diamètres de sphères de 0,2 à 10 mm, des limites inférieures de claquage de 200 à 300 kV_{cr}/mm, donc du même ordre de grandeur. Cependant, l'application d'un champ légèrement inférieur à ces valeurs a conduit à des claquages, ce qui a conduit les auteurs à remettre en cause leurs premières conclusions et à admettre l'existence d'un vieillissement électrique. En réalité, cette dernière conclusion peut être contestée. Il existe en effet un certain nombre de phénomènes qui peuvent expliquer l'observation d'une période d'induction avant la génération de l'arborescence électrique et ceux-ci ne sont pas forcément parfaitement maitrisés dans les échantillons réalisés. Il peut s'agir de contraintes mécaniques issues du moulage ou de la présence de cavités de tailles microniques. Ce pourrait être alors les effets *conjugués* du champ électrique et de ces « défauts » non maitrisée et non observés qui seraient à l'origine du vieillissement du matériau et expliqueraient une diminution dans le temps de la tenue en tension. La preuve en est que les mêmes auteurs signalent qu'un des échantillons voit toujours un champ de 200 kV_{cr}/mm après 10 000 heures et un autre après 5000 heures. Cela prouve qu'en l'absence d'autres effets notables, la seule application d'un champ électrique de plusieurs centaines de kV/mm ne génère pas de phénomène prédisruptif et n'a peut-être aucun effet sur le matériau.

2.3.3. Autres effets du champ électrique.

Les synergies du champ électrique et d'autres facteurs de vieillissement seront examinées plus loin. Signalons quelques autres effets.

2.3.3.1. Echauffement.

En présence d'un matériau suffisamment conducteur, le champ contribue à l'échauffement du matériau. Cela se ramène donc à un effet de la température.

2.3.3.2. Vieillissement physique.

D'après [*Vouyovitch06*], certains auteurs considèrent que le champ électrique puisse contribuer au vieillissement physique des polymères.

2.3.3.3. Pertes diélectriques.

D'après [*Rieux94*], des impulsions de tensions répétées provoquent un vieillissement électrique qui se caractérise par une augmentation de la permittivité.

2.3.4. Effets comparés du champ électrique et de la température

L'application d'un champ de 16 kV_{eff}/mm sur une résine époxyde chargée silice, soit environ 4 fois le champ nominal de service d'un transformateur sec, n'a pas d'effet sur l'évolution des pertes diélectriques du matériau, qui s'avèrent imposées par la seule température de 80°C auquel il est soumis sous air [*Guillermin04b*]. La contrainte combinée champ et température est équivalente ici à la contrainte de température seule. En effet, la contrainte thermique impose une oxydation à l'origine de la création de porteurs de charges et d'une polarisation accrue (voir §3) alors que le champ n'a aucun rôle connu dans ce processus.

Inversement, des effets combinés du champ électrique et de la température sont annoncés comme ayant un rôle important dans la formation de microcavités [*Sandrolini84*].

2.4. Conclusion :

Le critère de Paschen conduit à des tailles de cavités critiques de l'ordre de quelques dizaines de micron. Celles-ci conduisent à une rapide dégradation par arborescences. Aux niveaux de champ considérés, des cavités de l'ordre de quelques microns peuvent conduire à des dégradations lentes sous l'effet des bombardements électroniques.

Dans l'état actuel des connaissances, les charges d'espace ne peuvent pas être retenues comme un phénomène susceptible de conduire à la rupture d'une isolation époxyde sous champ alternatif. Sauf matériau rendu très conducteur par la présence d'eau ou niveaux de champs très élevés, le champ électrique n'a donc pas de rôle déterminant avéré dans le vieillissement sous champ alternatif modéré. La question qui est posée est donc de savoir par quels mécanismes des cavités de dimensions de l'ordre du micron pourraient être formées au sein du diélectrique. Si l'on considère comme inévitable la présence de cavités de taille de l'ordre d'une dizaine de nm, le corolaire est donc d'expliquer la croissance de ces cavités sur deux décades.

Un des enjeux industriels de cette question est le suivant : en l'absence de mécanismes pertinents de croissance de la cavité, un défaut de fiabilité des installations proviendrait davantage de cavités de taille micronique initialement présentes que d'une évolution de cavités nanométriques suite au vieillissement. Dans ce cas, ce serait plutôt le contrôle de la qualité de fabrication des isolations et l'absence de cavités qu'il conviendrait d'optimiser [*Montanari08*].

Les parties suivantes ont pour but d'inventorier les principaux mécanismes susceptibles de générer ou de faire croître des cavités dans un matériau composite d'isolation. Les principales contraintes physiques à considérer sont d'ordre électrique, thermique et mécanique. Les contraintes chimiques correspondent à la présence d'eau ou d'oxygène. Dans les composites, les interfaces entre la matrice et les charges minérales sont connues pour être des points faibles [*Janssen99*]. Divers phénomènes physiques et chimiques se produisent qui conduisent à des dégradations à la fois de la matrice et de la charge.

3. INFLUENCES DE LA TEMPERATURE ET DE L'OXYGENE

La température est un facteur de dégradation ou d'accélération de la dégradation des polymères. Un certain nombre de phénomènes peuvent avoir lieu.

3.1. Vieillissement physique.

Le vieillissement physique correspond à un vieillissement par relaxation de volume [*Verdu05*]. Il se caractérise par une augmentation des liaisons physiques au sein du polymère qui peut être mise en évidence par une augmentation du pic endothermique lors de la transition vitreuse en calorimétrie différentielle. Ce vieillissement contribue ainsi à augmenter la compacité du matériau. Il n'existe par définition qu'à l'état vitreux. Il entraine une amélioration des propriétés mécaniques et une baisse de la permittivité [*Li94*].

Cette augmentation de la compacité du matériau engendre une meilleure résistance à la propagation des arborescences électriques [*Champion95*], donc une tenue diélectrique plus élevée [*Vouyovitch06*]. L'effet du vieillissement physique est annulé par le franchissement de la transition vitreuse. Dans les applications, cet effet ne peut donc exister que si la température du matériau reste inférieure à la Tg. Par ailleurs, les coupures de chaines qui résultent de la dégradation chimique exercent un effet opposé et ainsi il peut arriver que les deux effets se neutralisent mutuellement [*Vouyovitch06*].

3.2. Thermo-oxydation

3.2.1. Généralités.

L'oxydation renforcée par la température est le phénomène principal mis en œuvre dans les vieillissements artificiels pratiqués en plaçant des isolants à une température supérieure à l'ambiante. Ce vieillissement est justifié par les températures élevées de fonctionnement des équipements dues aux pertes par effet Joule dans les conducteurs.

Les réactions d'oxydation sont bien identifiées dans la plupart des matériaux. Les modèles cinétiques utiles pour la prédiction des durées de vie se développent depuis la fin des années 1990 grâce à l'utilisation de méthodes numériques. Des modèles ont été validés sur plusieurs matériaux thermoplastiques, y compris des composites *[Verdu02]*.

L'oxydation provoque des coupures de chaines. Une oxydation partielle conduit à la formation d'acides et d'alcools qui migrent vers la surface et s'évaporent. Une oxydation totale conduit à la formation d'eau et de gaz carbonique. Ils peuvent diffuser et s'échapper du matériau ou, dans le cas de l'eau, se fixer sur d'éventuelles charges de silice (voir §4.6.1).

3.2.2. Cas de la résine époxyde.

Voici ce qui est observé de façon très résumée dans le cas d'un système DGEBA-anhydride [*Le Huy90 ; Le Huy92*].

La perte de masse est initialement importante puis évolue plus lentement selon une vitesse qui croît avec la température (Figure 7). L'oxydation est identifiée en analyse infra-rouge par l'augmentation de la concentration des liaisons de groupes carboxyles correspondant aux anhydrides. Pourquoi ? Les cinétiques de ces deux processus présentent de fortes analogies.

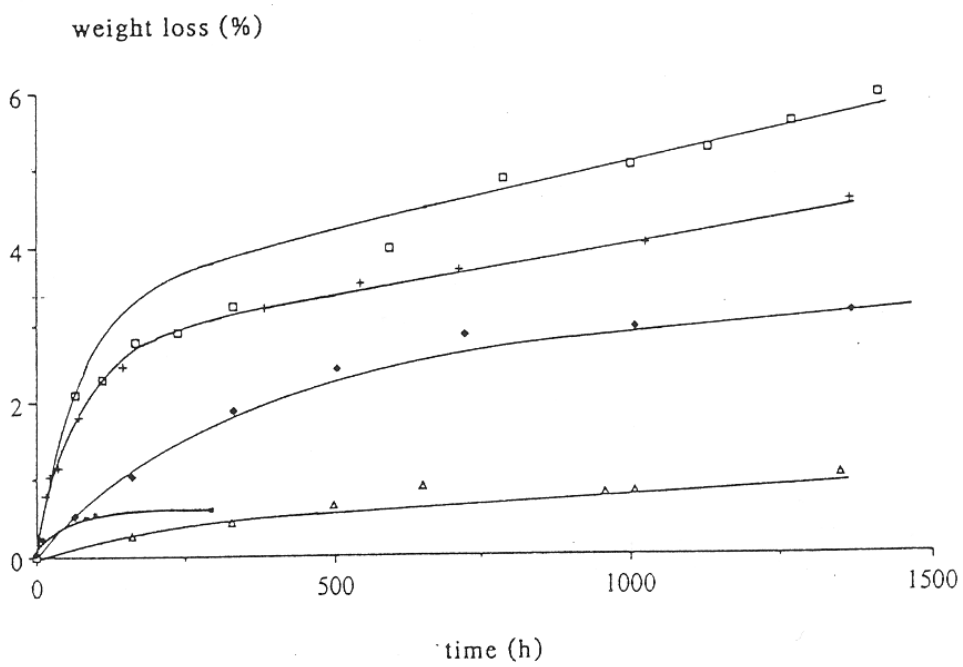


Figure 7 : perte de masse pour des échantillons de 2 mm d'épaisseur pendant une exposition à l'air à (♣) 200°C, (+) 180°C, (◆) 160°C, (△) 140°C et (■) 200°C sous vide [*Le Huy92*].

L'oxydation n'est pas homogène dans le volume du matériau. Elle se concentre dans une épaisseur de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Cette « peau » oxydée limite la diffusion de l'oxygène ce qui ralentit ensuite la perte de masse. A cause de la concentration de la dégradation en surface, la perte de masse relative est donc d'autant plus faible que l'échantillon est épais, comme cela a été constaté expérimentalement. Cette épaisseur augmente avec le temps et dépend peu de la température.

Concernant les propriétés mécaniques, la contrainte à la rupture augmente dans un premier temps à cause de réticulations supplémentaires, puis diminue au fur et à mesure que le matériau devient plus fragile en surface.

Cette réticulation oxydante est aussi responsable d'une forte augmentation de la Tg. Pour une valeur initiale de 63°C, la Tg de la couche oxydée atteint 100°C après 800h de vieillissement sous air à 140°C et atteindrait même 200°C après la même durée de vieillissement à 180°C. Le matériau se vitrifie donc en surface au cours de son vieillissement. Sur une épaisseur de quelques mm, le cœur du matériau reste à une Tg de l'ordre de 73°C qui a légèrement augmenté à cause d'un complément de réticulation. La nature du durcisseur utilisé est déterminante dans cette réticulation oxydante (présence ou pas de doubles liaisons).

Au cours de son vieillissement, l'isolant peut donc présenter en même temps une phase vitreuse et une phase caoutchoutique avec une interface interne entre ces deux états.

3.2.3. Cas de la résine époxyde chargée.

La silice est inerte vis-à-vis du vieillissement thermique au moins jusqu'à 200°C. La dégradation du composite est contrôlée par celle de la matrice :

- l'oxydation se caractérise comme pour le matériau non chargé par l'augmentation du pic anhydride en IR.
- ramenée à la proportion massique de résine, la prise de masse est identique.

En revanche, la contrainte à la rupture ne présente pas de maximum. Elle diminue de façon monotone pendant environ 4000h puis se stabilise à 70-75% de sa valeur initiale. Cette stabilisation perdure pendant plus de 17 000 h. Cette stabilisation serait due au passage de la transition rupture ductile – rupture fragile. Les charges doivent influencer davantage la rupture quand celle-ci a lieu en régime ductile.

Avec une charge en l'alumine hydratée, on observe quelques différences :
- l'alumine hydratée, qui est une charge active, commence à se dégrader à 160°C.
- les propriétés mécaniques sont plus stables : la contrainte à la rupture est constante au niveau de stabilisation observée avec la silice.

3.2.4. Modélisations de l'oxydation

Dans la mesure où l'oxydation à cœur est contrôlée par la diffusion d'oxygène, la diffusivité à travers la couche superficielle oxydée est un paramètre indispensable à l'établissement d'un modèle. L'évolution de la réticulation dans cette zone rend cette modélisation pratiquement impossible [*Le Huy92*].

Les premiers modèles d'oxydation ont donc pu être élaborés dans le polyéthylène sur des films minces pour lesquels la diffusivité n'intervient pas [*Khelidj06*].

3.3. Thermolyse.

La thermolyse a lieu par le seul effet de la température sans la présence d'autres facteurs de dégradation comme l'oxygène, l'eau ou le cyclage thermique. Elle consiste en des ruptures de liaisons des chaines macromoléculaires.

L'analyse thermo-gravimétrique permet d'observer la thermolyse par ses effets sur la perte de masse au cours d'une rampe de température. Dans le système résine CY 225 – durcisseur HY 227 de CIBA/Vantico de classe F (130°C), la température de décomposition sous une rampe de 10 K/min en analyse thermogravimétrique est donnée comme supérieure à 350°C *[Ciba98]*. Cependant, sous une rampe de 2 K/min sous atmosphère d'azote, une perte de 10% de la masse de résine est bien observée à 340°C mais c'est à 290°C que l'on observe une perte de 1% et à 220°C que l'on observe une perte de 0,1% *[Brun07; Brun08]*. Une exposition de quelques centaines d'heures à 200°C sous vide conduit même à une perte de 0,6% [*Le Huy90*]. Cette valeur de 350°C ne doit donc pas être considérée comme une valeur seuil qui se trouve donc plutôt vers 200°C, ce qui reste bien supérieure à la température d'utilisation même au niveau des points chauds.

Park et al. *[Park02]* mettent en évidence en présence de nanocharges de silice une augmentation de la température du taux maximum de pertes de masse en comparaison avec de l'époxyde pure. Cependant, la température de dégradation initiale diminue *[Becker04]*. Ce qui apparait comme une augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites n'est pas totalement compris, mais il est souvent admis que la charge crée une barrière et limite la diffusion des produits volatiles de décomposition.

Cette dégradation engendre la formation de gaz (hydrogène, acétylène, méthane, …) et/ou de carbone graphite selon les conditions thermodynamiques locales. Le dépôt de graphite conducteur crée un renforcement local du champ électrique ce qui pourrait provoquer l'apparition de décharges arborescentes dans le solide. La thermolyse intervient en cas de points chauds dans une installation donc en cas de surcharge des équipements et/ou de défaut de refroidissement.

3.4. Contraintes thermo-mécaniques et phénomènes de retrait

Pour deux matériaux en contact, de coefficients de dilatation thermique différents, une variation de température provoque une contrainte de cisaillement à l'interface. Des cycles répétés de température provoque une fatigue mécanique pouvant conduire à l'apparition de fissures.

Entre une silice cristalline de coefficient de dilatation 8 à 12 µm/m.K et une résine époxyde avec un coefficient de dilatation de l'ordre de 60-70 µm/m.K, ce phénomène est donc susceptible d'intervenir. Ces contraintes peuvent également se manifester entre la résine et une électrode en cuivre (α= 16 µm/m.K) ou en aluminium (α= 23 µm/m.K). Cependant, comme nous avons vu au § 1.2.1, l'incorporation de charges de silice permet de rapprocher le coefficient de dilatation global du composite de celui des électrodes : le coefficient est de 30 à 45 µm/mK dans la gamme de -50°C à 50°C dans les proportions de silice préconisées [*Ciba98*].

Un exemple est donné dans [*Nakamura1993*]. Une plaque de silice scellée dans une résine, à la manière d'un circuit intégré, a été plongée alternativement dans des liquides à -65°C et à 150°C. Il restait 5 minutes dans chaque bain et un délai de 30 secondes était respecté après chaque bain. Après seulement quelques dizaines de cycles de ces chocs thermiques sévères, des fissures issues de la plaque de silice sont apparues.

Ce phénomène est d'autant plus susceptible d'intervenir que les variations de température sont importantes et rapides, pour qu'une relaxation des contraintes n'ait pas le temps d'intervenir. Borsi et al considèrent que ce mécanisme peut avoir lieu aux interfaces conducteur/isolant des transformateurs [*Borsi92*].

Le retrait qui s'opère durant la cuisson du matériau s'explique en partie par ce phénomène thermo-mécanique et en partie par la réaction chimique mise en œuvre. La comparaison de plusieurs modes de refroidissement et de plusieurs types de résines a permis de mettre en évidence en géométrie pointe-plan l'influence de micro-fissures dans la génération des arborescences électriques [*Nakanishi79*].

3.5. Autre effet de la température : post-réticulation.

La réticulation n'est pas toujours complète après la post-cuisson d'un matériau. Ceci est parfois réalisé à dessein pour faciliter des manipulations ultérieures, comme dans le cas des barres d'alternateur, qui ont alors plus de souplesse pour être montées dans les encoches du stator. La réticulation peut donc évoluer lorsque le matériau est soumis à la température ce qui peut avoir un impact important sur ses propriétés diélectriques [*Farahani06*] ou sur sa tenue diélectrique [*Flandin05*]. La réponse diélectrique peut même être utilisée pour suivre la réticulation d'une réaction [*Helgeson99*]. Etant donné la réversibilité de la relation d'estérification, certains auteurs considèrent que la réticulation de la résine époxyde n'est jamais complète.

3.6. Impact d'un vieillissement thermique sur les propriétés électriques.

3.6.1. Impact sur les propriétés diélectriques.

Dans [*Sandrolini84*], des effets contrastés sont relatés selon le temps et la température. Dans certains cas, il a été observé une diminution de l'indice de perte vers les fréquences intermédiaires (1Hz – 10^4 Hz) et une augmentation aux basses fréquences. La diminution peut être la conséquence d'une moindre possibilité de polarisation due aux liaisons physiques

supplémentaires qui caractérisent le vieillissement physique. L'augmentation des pertes aux basses fréquences est assimilable aux observations de [*Guillermin04b*] évoquées ci-dessous.

Un exemple de l'impact d'un vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques a été présenté dans [*Guillermin04b*]. Comme mentionné au §2.3.4, la combinaison des contraintes électrique et thermique n'a pas ici d'effet différent de celui qu'exerce la contrainte thermique seule. Le vieillissement électrique est donc considéré dans cette expérience comme négligeable. Le vieillissement thermique provoque l'augmentation des pertes diélectriques (Figure 8). Le phénomène est plus important à basse fréquence. L'augmentation simultanée de la permittivité basse fréquence suggère un phénomène de polarisation interfaciale qui peut être amplifié par l'augmentation du nombre et/ou de la mobilité des porteurs de charges. Les vieillissements ont été menés à 80°C (pour une Tg de 65°C), sur des échantillons épais avec des électrodes moulées dans la résine et avec une zone inter-électrodes à environ 16 mm de la surface de l'échantillon (Figure 9). Les mesures ont été conduites à température ambiante. Ces conditions conduisent à exclure l'effet d'un vieillissement physique, qui n'a lieu qu'à l'état vitreux, un phénomène de thermolyse, qui n'intervient qu'à haute température, ou même un effet de l'eau puisque l'échantillon à 80°C est sec. Si aucune pollution ionique due aux charges de renfort n'intervient, seul un phénomène de thermo-oxydation pourrait justifier ces évolutions. Celui-ci étant essentiellement confiné en surface, cela suggèrerait que cette augmentation des pertes serait due à des phénomènes de conduction dans la « peau » du matériau plutôt qu'à cœur. Pourtant la distance de contournement est de 40 mm soit 80 fois plus que la distance inter-électrodes de 0,5 mm. L'étude des courants de conduction du paragraphe suivant permettra de proposer une autre interprétation.

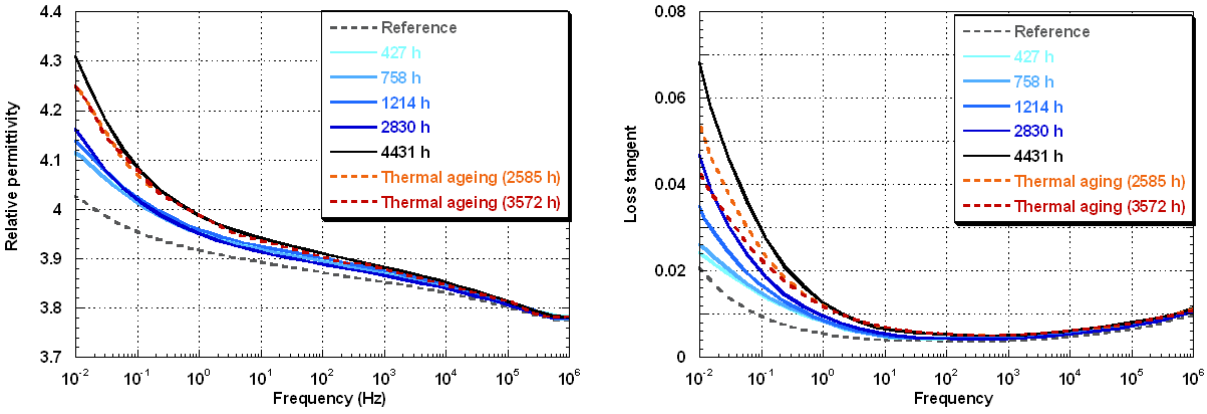


Figure 8 : évolution des propriétés diélectriques (permittivité et facteur de perte) au cours d'un vieillissement électrique et thermique ou thermique seul ; T=80°C ; E=16 kVrms/mm [*Guillermin04b*]

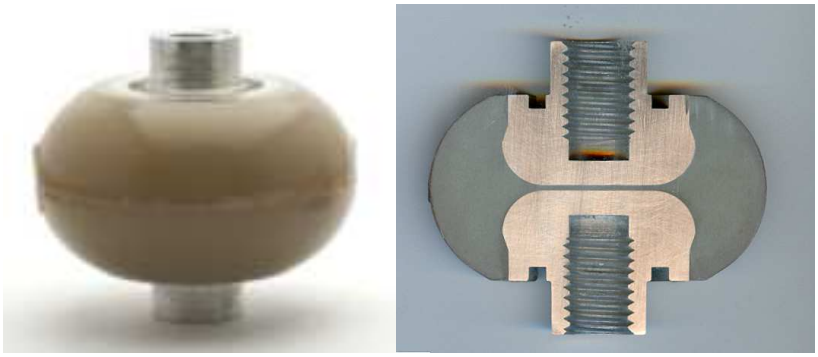


Figure 9 : échantillon utilisé dans [*Guillermin04b*] ; vue en coupe à droite.

3.6.2. Impact sur la conduction et l'injection de charges.

Guillermin et al ont également mené des mesures de courant sur les échantillons vieillis et caractérisés en spectroscopie diélectrique [*Guillermin04b*]. L'interprétation en termes de conduction par saut, qui est en accord avec les mesures de courants sur des échantillons non vieillis [Guillermin06], a été appliquée sur des échantillons vieillis. Le modèle conduit à une augmentation de la distance entre les pièges, sur lesquels les charges viennent se fixer temporairement : la distance moyenne entre pièges λ évolue régulièrement de 4,4 nm à 5,7 nm au fur d'un vieillissement électro-thermique de 4400 h. La densité des pièges en $1/\lambda^3$ diminue donc d'un facteur 2. Deux mécanismes ont été proposés pour justifier cette réduction des pièges. Il peut s'agir d'un piégeage définitif des charges à des niveaux de pièges profonds. Il peut s'agir également d'un effet de la température : un complément de réticulation peut s'opérer à 80°C. En particulier, les molécules de durcisseur n'ayant pas encore réagit peuvent se lier au réseau polymère. Cette réduction de la densité des pièges augmente la mobilité des charges donc le courant.

Bien qu'il n'ait pas été détecté d'accumulation de charges d'espace avec les contraintes de champ électrique alternatif et de température appliquées, il a été mis en évidence une augmentation de l'injection de charge suite au vieillissement [*Sylvestre01*].

3.6.3. Impact sur la tenue diélectrique.

3.6.3.1. Effet de la température hors vieillissement

La température peut diminuer la tension d'apparition des décharges partielles (TADP) à cause de l'augmentation de la permittivité du matériau solide qui entoure la cavité. Une augmentation de la permittivité du solide due à la température provoque une augmentation relative identique du champ dans une vacuole (Cf2.2.2.1). La diminution d'un facteur 2 de la TADP d'une extrémité à l'autre de la plage de température de fonctionnement d'un transformateur (-30°C/150°C) a été bien corrélée à l'augmentation d'un facteur similaire de la permittivité de la résine sur cette plage de température [*Borsi92*].

Un autre effet évoqué de la température tient à la courbe de Paschen. Pour une vacuole d'épaisseur donnée, la pression peut être affectée par une variation de la température, ce qui modifie la tension seuil.

3.6.3.2. Effet du vieillissement thermique

La rigidité diélectrique peut augmenter de 10 à 20 % au cours de vieillissements sous contraintes combinées thermique et électrique [*Sandrolini84*]. Il peut s'agir d'un effet du vieillissement physique sur la formation des arborescences électriques (voir § 3.1). Cependant, la contrainte combinée champ et température conduirait à une diminution de la tenue diélectrique via la formation de microcavités.

3.7. Conclusion sur les effets de la température.

Le vieillissement thermique est fréquemment mis en œuvre dans les vieillissements artificiels. Ce vieillissement est justifié par les températures élevées de fonctionnement des équipements dues aux pertes par effet Joule dans les conducteurs. Les processus de dégradation observés peuvent résulter de différents mécanismes qui ne sont pas toujours clairement identifiés. A moins de températures très supérieures aux températures d'utilisation, la thermolyse intervient peu dans nombre de vieillissements pratiqués. C'est donc plutôt

l’oxydation renforcée par la température qui serait à l’origine des dégradations observées. Dans la mesure où celle-ci reste assez superficielle, il importe d’examiner si les évolutions de propriétés électriques constatées ne proviennent pas des couches superficielles du matériau.

4. INFLUENCES DE LA TEMPERATURE ET DE L'EAU

4.1. Introduction

Cette partie a pour objectif de présenter les résultats publiés à propos de l'influence de l'eau sur la tenue diélectrique des composites à matrice époxyde, qui fera l'objet du paragraphe 4.7. Comme nous le verrons, les quelques claquages observées dans ces conditions sont contrôlés par la diffusion de l'eau, trouvent leur origine aux interfaces et sont provoqués par un échauffement qui peut être issu de la conduction dans le diélectrique. Il est donc souhaitable de présenter les processus généraux d'absorption, les phénomènes aux interfaces charge minérale/matrice polymère et l'influence de l'eau sur les propriétés diélectriques. Ces trois aspects font respectivement l'objet des paragraphes 4.2, 4.6 et 4.5.

Les autres synthèses proposées ici sont essentiellement justifiées pour des raisons de prospective. En effet, ni les influences sur la tenue diélectrique de la dégradation chimique due à l'eau, ni celles plus ou moins conséquentes d'une dégradation mécanique qui peut pourtant se manifester par la formation de fissures, n'ont à notre connaissance été étudiées ou en tout cas exposées. Il nous a donc paru intéressant d'en rappeler ici quelques acquis, sur lesquels pourront éventuellement s'appuyer des études futures. Dans cet objectif, les aspects relatifs aux vieillissements physique et chimique des résines époxydes sous l'effet de l'eau sont présentés au paragraphe 4.3, l'évolution des propriétés mécaniques au paragraphe 4.4.

Le parti-pris exposé ci-dessus conduit à une présentation pluridisciplinaire. Il est clair que sur les aspects abordés en particulier dans les domaines physico-chimiques et mécaniques, des synthèses ont été publiées, qui ont contribué à guider ce travail et qui sont clairement référencées.

4.2. Absorption de l'eau

4.2.1. Processus d'absorption eau-polymère.

L'absorption de l'eau dans les réseaux polymères à matrice époxyde a été abondamment étudiée [*Bonniau81*, *Apicella88*]. Elle obéit en général aux lois de Fick. Ceci implique une augmentation initiale de la masse absorbée, ou de sa concentration massique c, selon une loi en $\sqrt{t}$:

$$c = c_\infty * \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{h^2}}$$

où c_∞ est la concentration à l'équilibre. Cette augmentation initiale est suivie d'une stabilisation. Le coefficient de diffusion D est donc estimé à partir de l'interpolation de ces mesures initiales. Quelques écarts à ce comportement ont été relevés, en particulier aux températures et humidité élevées [*Broughton00*]. Ceux-ci peuvent en particulier s'expliquer par [*Ngono99*]:

- une perte de molécules de petites masses molaires, par exemple provenant d'un durcisseur n'ayant pas réticulé ;
- une hydrolyse rapide de la matrice ;
- la formation de micro-fissures, l'absorption se faisant alors par capillarité le long des fissures.

4.2.2. Masse d'eau adsorbée sur le polymère.

Que ce soit dans la résine pure ou dans la résine chargée, l'essentiel de l'eau absorbée est adsorbée par des groupes hydrophiles du polymère via des liaisons hydrogène. Les valeurs asymptotiques des courbes de prise de masse fournissent des concentrations massiques d'eau à l'équilibre c_∞. Ces valeurs dépendent de la résine utilisée mais aussi du durcisseur [*Ngono99*] et du flexibilisateur [*Le Huy90*]. A température donnée, la concentration d'eau à l'équilibre est proportionnelle à la concentration à saturation et à l'humidité relative de l'air ambiant, en accord avec la loi de Henry [*Bonniau81*] [*Zou08*]:

$$c_\infty = c_{sat} . HR$$

Après une première allure légèrement sublinéaire, la linéarité a été observée après plusieurs cycles de sorption/désorption par Apicella et al. [*Apicella81*]; elle se maintient par la suite.

La concentration d'eau à saturation c_{sat} n'est pas constante mais peut augmenter en fonction de la température selon le polymère [*Verdu00* ; *Ngono99*]. On peut donc écrire :

$$c_\infty = HR. c_{sat} = HR.a(T)$$

avec "a" fonction de la température et du polymère.

Avec un réseau analogue à celui utilisé par Guillermin [*Guillermin04a*] et Brun [*Brun09*], Le Huy observe des concentrations à l'équilibre sous 75% HR de 0,83% à 30°C et 1,3% à 50°C [*Le Huy90*]. La concentration à l'équilibre sous 80°C et 80% HR obtenue par Brun est de 1,5% [*Brun07, Brun08*]. Des valeurs similaires sont en général obtenues avec les résines utilisées en électrotechnique que ce soit pour les applications intérieures ou extérieures [*Ezoe97; Fukuda97; Yamanaka99*]. Comme signalé dans [*Verdu00*], les normes fixent généralement des temps trop courts pour que la saturation soit atteinte, si bien que les valeurs fournies dans les documentations techniques des résines [*Ciba98*], ne doivent pas être considérées comme des valeurs stabilisées.

En présence d'une charge de taille microscopique, la concentration d'eau à saturation est dans le rapport massique des constituants :

$$c_{\infty\ chargé} = c_{\infty\ non\ chargé} (1- fp)$$

où fp est la fraction massique de silice [*Le Huy90*]. Ce principe est bien vérifié en pratique pour les charges de renfort usuelles de quelques microns à quelques centaines de microns.

Une oxydation préalable de l'échantillon conduit à une prise d'eau plus importante [*Le Huy90*].

4.2.3. Autres phénomènes d'absorption.

A côté de l'eau liée ou adsorbée au polymère, l'eau peut se fixer sous forme d'eau libre que ce soit dans des volumes libres de la résine ou aux interfaces charge/matrice. L'accumulation d'eau aux interfaces est clairement mise en évidence par une prise d'eau plus importante sur un film déposé sur un substrat que sur le film libre [*Nguyen95*]. En réalité les deux courbes se croisent : la prise d'eau est plus faible initialement sur les films déposés puis dépasse celle des films libres. Cette présence d'eau libre est particulièrement importante dans le cas de nanoparticules (Figure 10). Ceci s'explique par les phénomènes de fixation d'eau à la surface de la silice (voir § 4.6.1) et le fort ratio surface/volume de ces charges.

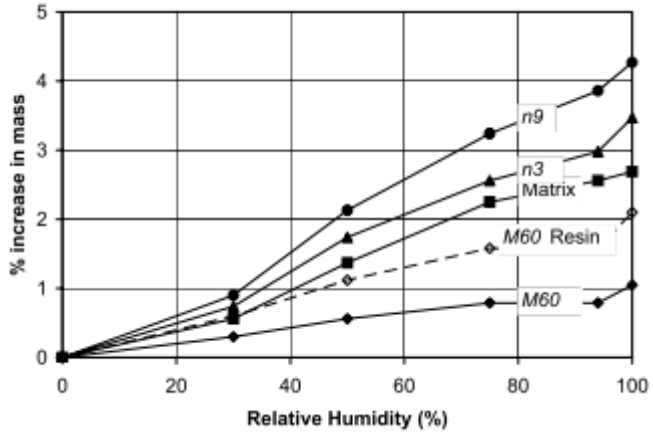


Figure 10 : prise d'eau pour l'époxy et ses composites après 2 semaines à 293 K [*Zou08*]. M60 : charges de taille microniques 60% en masse ; n3 et n9 nanocharges à 3% et 9% en masse. M60 résine : masse ramenée à la masse de résine du composite.

C'est une des raisons pour lesquelles l'intérêt des nanoparticules pour l'isolation électrique est à considérer avec prudence, y compris avec un traitement de surface [*Hui10*].

4.2.4. Cœfficient de diffusion

La diffusivité D suit une loi de type Arrhenius [*Apicella79*, *Bonniau81*, *Le Huy90*] :

$$D = D_0 * e^{-E_a / RT} \qquad (4\text{-}1)$$

avec E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits. Elle est indépendante de l'humidité relative environnante [*Bonniau81*].

A 25°C, Zou obtient une diffusivité de 3,67. 10^{-13} $m^2.s^{-1}$ [*Zou08*] en accord avec la valeur proposée par Le Huy dans le même matériau à 30°C, 3,76. 10^{-13} $m^2.s^{-1}$ [*Le Huy90*]. Le mode de diffusion de l'eau a été controversé. Il semble acquis désormais que ce ne sont pas tant les volumes libres qui permettent aux molécules d'eau de diffuser, que la densité des interactions possibles avec le polymère [*Gonon01*].

La diffusion est atténuée par la présence de charges minérales. Elle est théoriquement diminuée de la fraction volumique fv occupée par les charges minérales [*Le Huy90*, *Broughton00*] :

$$D_{\text{chargé}} = D_{\text{non chargé}} (1 - fv)$$

Dans le cas de matériaux avec des fibres parallèles, la diffusion est anisotrope. Des évaluations différentes de la diffusivité ont alors été proposées.

4.2.5. Durée de stabilisation

Connaissant le coefficient de diffusion D, l'extrapolation de la partie linéaire en $\sqrt{t}$ de la prise de masse permet d'estimer pour des plaques d'épaisseur h le temps t_{sat} au bout duquel la saturation est observée [*Apicella79*]:

$$t_{sat} = \frac{\pi}{16} * \frac{h^2}{D}$$

Ces temps de stabilisation peuvent aussi être obtenus à partir d'abaques y compris pour des géométries sphériques ou cylindriques [*Crank75; Peczalski05*].

4.3. Vieillissements physiques et chimiques de la résine époxyde dus à l'eau.

L'absorption de l'eau dans les polymères a deux conséquences : une action physique généralement réversible et une action chimique irréversible. La description de ces deux phénomènes fait l'objet des deux paragraphes suivants. Les effets mécaniques et diélectriques seront traités spécifiquement plus loin.

4.3.1. Effets physiques.

4.3.1.1. Généralités sur les effets physiques

Le vieillissement physique est un processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de sa structure chimique à l'échelle soit moléculaire soit macromoléculaire. Il est le plus courant dans les thermodurcissables. Les deux principales conséquences immédiates de ce vieillissement sont la plastification et le gonflement du polymère [*Verdu00, Ivanova00*].

4.3.1.2. Plastification et gonflement

La plastification est une modification de la structure du polymère. Elle se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse et une modification des propriétés mécaniques et diélectriques.

La polarité des molécules d'eau leur permet d'établir des liaisons hydrogène avec le polymère en se substituant aux liaisons de Van der Waals existantes. Comme illustré sur la Figure 11, cela libère les liaisons entre groupements proches et leur donne de la mobilité. Cela confère au matériau une plus grande plasticité. Cela se traduit par une forte diminution de la transition vitreuse, qui peut selon le système résine/durcisseur atteindre plusieurs dizaines de degrés [*Apicella79 ; Le Huy90 ; Ivanova00*]. La plastification et ses effets sont réversibles : l'état initial du polymère est recouvré suite à la désorption de l'eau.

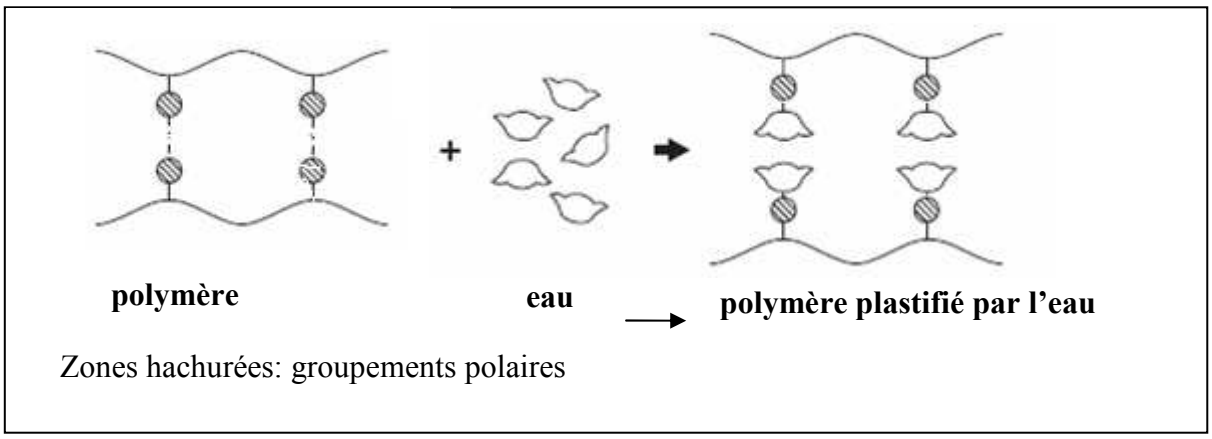


Figure 11 : description du procédé de gonflement [*Verdu00*].

Il est souvent observé en DSC, deux températures de transition vitreuse qui correspondent à deux régions de densités de réticulation différentes. A cause des dégradations chimiques favorisées par les charges de renfort, les longueurs des chaines sont plus courtes autour de ces charges, ce qui réduit la densité de réticulation et donc la Tg. En l'absence de dégradation chimique la résine « bulk » subit une plastification moins importante et la Tg est différente [*Kumazawa97*]. La plastification a pu même provoquer un complément de réticulation qui se

traduit lors du séchage par un retrait supplémentaire et une augmentation de la densité de la résine. Ceci se caractérise donc aussi par une augmentation de la Tg par rapport à la valeur initiale [*Ashbee69*], comme observé par Kumazawa et al. sur leur deuxième Tg. Néanmoins, Chateauminois et al mettent en garde contre une conclusion hâtive d'une double transition qui s'avère être un artefact dans certaines expériences [*Chateauminois95*].

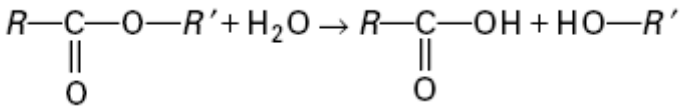
La plastification se traduit par une modification des propriétés mécaniques : diminution du module élastique et de la contrainte seuil et augmentation de l'allongement à rupture [*Xu03, Verdu00*].

Les molécules d'eau insérées entre deux chaînes augmentent la distance entre les chaînes. Cette eau liée entraîne donc un gonflement du matériau. L'eau libre qui occupe les cavités existantes ne participe pas à ce gonflement [*Adamson80*]. Le gonflement est plus faible dans les matériaux chargés.

4.3.2. Effets chimiques

Les effets chimiques se superposent aux effets physiques. Ils sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolutions des propriétés physiques, en particulier dans les courbes de prise de masse [*Verdu00*].

Le vieillissement chimique consiste en l'hydrolyse de la résine époxyde. Les systèmes époxyde - anhydride pouvant être considérés comme des polyesters, ils sont successibles d'être hydrolysés [*Le Huy90*]. Sous l'action de l'eau, les esters se décomposent en acides et en alcools :



L'évolution de la structure chimique de la résine a été suivie par spectroscopie infrarouge pour divers systèmes [*Antoon81* ; *Le Huy90* ; *Ngono99*]. La cinétique de l'hydrolyse est très lente à température ambiante [*Verdu00*]. L'hydrolyse est accélérée par les contraintes mécaniques ou en présence d'alcalins, donc en présence de charges de renfort [*Antoon81*]. En effet, d'une part les différences de dilatation thermique entre résine et charge minérale induisent des contraintes de cisaillement aux interfaces. D'autre part, les charges de silice peuvent contenir des sels de sodium ou de potassium (Cf §4.6.2).

Une modification de la structure chimique de part l'absorption d'eau a été expliquée selon le mécanisme suivant [*Kumazawa97*]:

- l'anhydride d'acide réticulé se transforme rapidement en acide libre par combinaison avec l'eau absorbée autour de la charge.
- la résine époxyde qui était combinée avec l'acide libre forme une chaîne moléculaire courte.

De plus, la formation de ces chaînes courtes se traduit par une diminution de la transition vitreuse.

L'hydrolyse de la matrice époxyde par l'eau entraîne le « lessivage » des substances à bas poids moléculaires [*Ashbee69*].

D'après [*Xu03*], l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permet de distinguer la perte de masse due à l'évaporation de l'eau libre pour des températures comprises entre 50 et 200°C, puis celle de l'eau liée entre 200 et 300°C et enfin la perte de masse assimilée à la décomposition de la résine. En revanche, sur les ATG de [*Brun08*], que ce soit sur la résine chargée ou non chargée, un palier est observé au-delà de 150°C et la masse perdue entre 50°C et 150°C est en bon accord avec la prise de masse mesurée par ailleurs sous atmosphère humide. Il s'agit donc d'une perte d'eau. Or la prise de masse ramenée au taux de résine étant identique sur le matériau chargé ou non chargé, cette eau est donc liée à la résine et ne correspond pas à des volumes libres. Il en résulte que c'est dans ce cas l'eau liée à la résine qui a été évaporée entre 50°C et 150°C.

4.4. Effets mécaniques.

La dégradation mécanique se caractérise par des décollements entre charge et matrice, ou entre matrice et électrode, et par l'apparition de fissures.

4.4.1. Décohésion

4.4.1.1. Perte d'adhésion charge/matrice.

Si la décohésion entre le grain de silice et le polymère est initié par l'accumulation d'eau et la formation de l'interphase aqueuse, les contraintes thermo-mécaniques conduisent à des contraintes de cisaillement qui amplifient et accélèrent les effets thermochimiques. Cette décohésion peut être réversible.

Kumazawa et al. [*Kumazawa97*] observent au MEB une décohésion à l'interface charge/matrice dés 7 jours de conditionnement. Cet effet augmente avec le niveau d'humidité et varie selon la nature des charges minérales (alumine ou silice). Les décollements signalés peuvent atteindre 0,1 µm pour une humidité à quasi-saturation (98%) et à 85°C.

Un seuil d'humidité a parfois été invoqué, au-delà duquel l'eau se « condense » sur les groupements hydroxyles du polymère provoquant la rupture des liaisons hydrogène vers le substrat et le décollement du polymère de celui-ci. Une humidité relative de 70%, ou une teneur en eau de 1,35%, seraient ainsi des conditions au-delà desquelles une perte d'adhérence mécanique serait susceptible d'intervenir [*Petit05b*].

4.4.1.2. Perte d'adhésion résine/métal.

La perte d'adhésion de colles époxydes sous contraintes de température et d'humidité a parfois été expliquée par une condensation de l'eau à l'interface suivie de la formation d'agrégats d'eau qui finissent par se rejoindre pour provoquer la rupture de l'interface [*Petit05b*].

Après un conditionnement à 80°C 80% HR suivi d'un échauffement provoqué par une mise sous tension, des décollements de l'ordre de 50 µm sont observés lors de la découpe de ces échantillons après refroidissement (Figure 12). Cet échauffement rapide provoquerait de la même façon une diffusion rapide de la vapeur d'eau et sa condensation sur la surface de l'électrode pas encore chauffée, ce qui entrainerait le décollement de la résine.

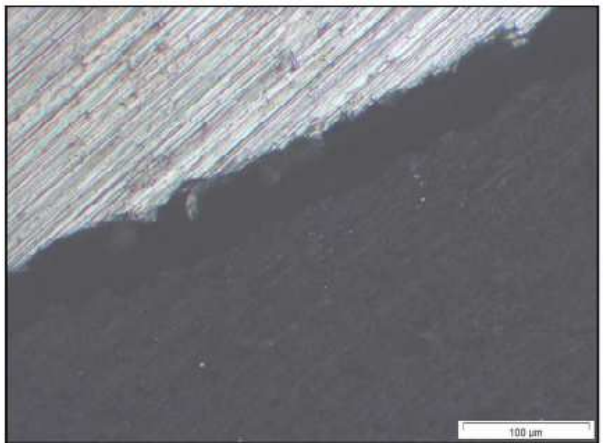


Figure 12 : Photographie d'un décollement à l'interface électrode métallique/résine, après 10 minutes sous champ à 800 Veff/mm ; conditionnement à 80°C 80% HR; résine chargée avec des charges non traitées [Rain10c].

4.4.2. Dégradation mécanique

Les propriétés mécaniques sont affectées par le vieillissement physique du matériau mais aussi par les évolutions de la structure chimique. Les effets d'origine physique et chimique ont souvent lieu simultanément si bien que les conséquences observées ne peuvent pas toujours être attribuées de façon univoque à l'un des deux mécanismes. Ils peuvent même résulter de la conjugaison des effets.

Physiquement, l'absorption progressive de l'eau de la surface vers le cœur du matériau engendre des contraintes de gonflement différentiel entre les zones humides périphériques et la zone centrale sèche. Dans des conditions sévères de cycle répétés et de fortes prises d'eau, des endommagements irréversibles peuvent apparaitre [*Kaelble77, Ngono99, Verdu00*]. Des fissures sont visibles au microscope électronique à balayage [*Kasturiarachchi85*]. Cette dégradation est accélérée en présence de charges de renfort [*Murayama70*].

Chimiquement, l'hydrolyse entraîne une coupure de la structure tridimensionnelle et, à terme, une perte des propriétés mécaniques. Si elle a lieu surtout en surface, elle peut intervenir dans la formation de fissures [*Antoon81*].

En présence de charges, la diminution de la contrainte à la rupture est plus importante. La perte des propriétés mécaniques est associée dans un premier temps à la plastification puis à la réduction des forces d'adhésion aux interfaces [*Kasturiarachchi85, Bowditch96, Xu03*]. De fortes diminutions du module de rupture en traction peuvent avoir lieu dès de faibles pourcentages de prises en eau à 85°C [*Kumazawa94*]**.**

4.5. Impact sur les propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques sont importantes à un double titre :

- elles renseignent sur la présence de la couche d'eau à l'interface charge/matrice.
- les pertes sont responsables d'échauffements qui peuvent avoir un impact sur la tenue diélectrique (Cf § 4.7).

4.5.1. Mécanismes principaux

L'absorption d'eau a une influence considérable sur les propriétés diélectriques. Une augmentation du facteur de perte et de la constante diélectrique sont généralement observée [*Maxwell83*].

A basse fréquence (inférieure à 100 Hz), c'est sous forme dissociée que l'eau intervient. Les porteurs introduits par l'eau peuvent conduire à un des mécanismes provoqués par la présence de charges électriques en quantité importante [*Fournié86*]:

- la conduction. Si le facteur de perte tanδ, présente une pente -1 en coordonnées log-log à basses fréquences et que la permittivité est constante, il s'agit d'un mécanisme de conduction sans accumulation de charges.
- la polarisation interfaciale. Si le facteur de perte présente une pente en $1/\omega$ et que la permittivité décroit, présentant localement une pente en $1/\omega^2$, il s'agit de l'accumulation de charges aux interfaces charge/matrice.
- un phénomène de dispersion basse fréquence (Low Frequency Dispersion-LFD) ou de conduction quasi-DC [*Zou08*]. Il se caractérise par des allures similaires de l'indice de perte et de la permittivité en $1/\omega^{1-n}$ avec $0<n<1$. La valeur de n est souvent proche de 0 si bien que les pentes sont souvent proches d'une pente -1 [*Zou08*].

A haute fréquence, la polarisation d'orientation est dominante. Les molécules d'eau libre ont une signature diélectrique identique à de l'eau à l'état liquide soit une orientation dans le domaine du GHz. L'eau liée conduit à un processus d'orientation au-delà de 10 kHz [*Maxwell83, Ivanova00*]. En libérant les liaisons physiques entre chaines, l'eau liée favorise également la polarisation d'orientation du polymère, les chaines latérales sont davantage libres de s'orienter.

4.5.2. Effets d'interface.

De nombreuses études ont été consacrées à l'influence de l'eau sur les propriétés diélectriques de la résine époxyde [*Kadotani80*; *Cotinaud82; Maxwell83; Krämer87; Singh88*; *Kärner91*; *Myslinski93; Bosma95; Kumazawa97; Fukuda97; Ezoe97; Ezoe99; Yamanaka99*; *Ivanova00; Gonon01; Todd03*; *Zou08...*]

Les pertes diélectriques en conditions humides sont beaucoup plus importantes lorsque la résine est renforcée par des charges minérales non traitées qu'avec des charges traitées ou qu'en l'absence de charges [*Kärner91 ; Kumazawa97 ; Fukuda97 ; Krämer87 ; Ezoe97*]. Après un traitement à haute température des grains de silice, l'augmentation de l'indice de pertes ε'' d'une résine chargée immergée dans l'eau bouillante pendant 24 heures, est bien plus faible que sans traitement thermique préalable [*Myslinski93*]. Ce traitement évacue l'eau chimisorbée (Cf §4.6.1) et ralentit une nouvelle adsorption. Les pertes diélectriques en présence de charges minérales non traitées peuvent donc être attribuées à un effet d'interface. La présence d'une couche d'eau aux interfaces provoque une augmentation des pertes. Celles-ci s'expliquent soit par la polarisation dipolaire de l'eau libre accumulée, soit par la conduction ionique dans le volume d'eau libre ou dans la résine.

Ezoe et al. ont estimé les influences de divers paramètres des charges sur les propriétés diélectriques [*Ezoe97, Ezoe99*]. La dimension ainsi que le caractère amorphe ou cristallin de la silice n'influencent pas les propriétés diélectriques. Les effets de l'eau sont moins importants en présence de charges arrondies qu'en présence de charges de forme cubique. Cette dernière géométrie a été supposée plus propice à la formation de chemins conducteurs

entre les interfaces, c'est-à-dire à la percolation. Selon [*Kärner91*], l'eau dissout des impuretés présentes dans le grain de silice, ce qui accroît sa permittivité intrinsèque. Avec l'augmentation de la température ou du niveau d'hydratation, Zou a observé l'évolution d'un mécanisme de conduction vers un mécanisme de conduction quasi-continu [*Zou08*].

La chute de la résistivité volumique sous tension continue de matériaux avec des charges non traitées peut atteindre 6 ordres de grandeur, de 10^{16} à 10^{10} Ωcm [*Kumazawa97*]. Une évolution similaire sur 5 ordres de grandeur est observée dans [*Rain10a*] (Figure 13). En comparaison, la diminution de la résistance d'une résine non chargée est de seulement une décade. Ces variations correspondent à un état caoutchoutique de la résine. A l'état vitreux, les variations de résistivité de la résine chargée sont plutôt de deux décades [*Apicella88*].

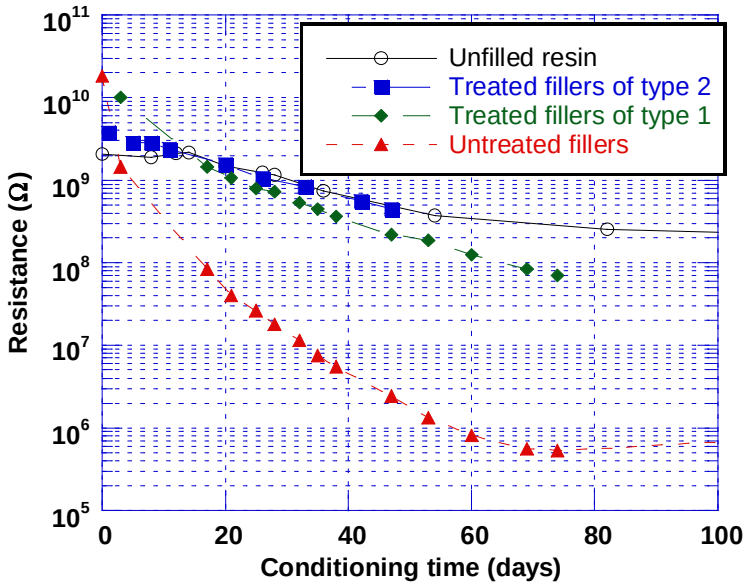


Figure 13 : influence de la charge et de son traitement sur la résistance à 50 Hz d'un enrobage au cours d'un conditionnement à 80°C 80% HR ; charges de type 1 de même distribution que les charges non traitées ; charges de type 2 de taille maximum plus petite [Rain10a].

La Figure 13 met également en évidence un effet de la distribution en dimension des charges. Le type 1 correspond à la présence de particules de grosse taille –jusqu'à 300 µm–, comme en l'absence de traitement. Dans ce cas, le traitement diminue d'un facteur 2 la chute de la résistance mais celle-ci reste nettement supérieure à celle de la résine seule. Le type 2 correspond à des particules de plus petites tailles –jusqu'à 70 µm. Dans ce cas, le traitement conduit à une chute de résistance analogue à celle de la résine non chargée.

Une mesure au pont de Schering, sous 1 kV/mm 50 Hz, d'une résine chargée de fibres de verre met en évidence une augmentation plus importante des pertes et de la permittivité à partir d'une concentration en eau de 60 à 70% de la valeur à saturation, à différentes températures [*Cotinaud82*]. Ce seuil est attribué à une concentration d'eau limite. Avant ce seuil, les molécules d'eau libèrent les liaisons et permettent la polarisation qui augmente progressivement. Au-delà de ce seuil, les molécules sont moins liées au réseau polymère et ont tendance à se regrouper, conduisant à une conduction ionique.

4.6. Phénomènes aux interfaces

Deux interfaces sont à considérer, celle entre l'électrode métallique et la résine et celle entre les charges de renfort minérales et la résine. C'est surtout cette dernière que nous étudierons ici.

4.6.1. Présence d'eau aux interfaces

Il existe deux modes d'adsorption de l'eau à la surface de la silice [*Morel08*] :

- l'adsorption chimique ou chimisorption. La molécule d'eau forme une liaison covalente avec le réseau de silice par réaction sur un siloxane (Figure 14). Cette réaction d'hydroxylation conduit à la formation de deux silanols par molécule d'eau. La réaction dépend de l'angle initial du siloxane. Elle est donc favorisée par des contraintes mécaniques sur la silice qui déforment cet angle. Il est nécessaire d'appliquer une température de 200°C pour deshydroxyler la surface de silice et une température de 1200°C pour faire disparaître les silanols. Ces silanols rendent la surface de la silice polaire.

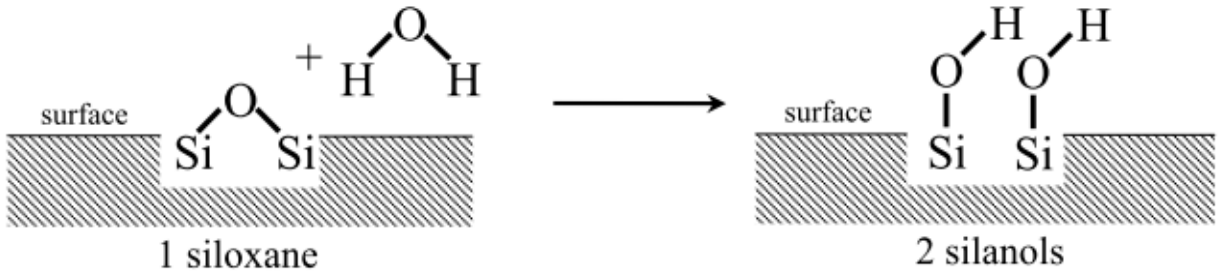


Figure 14 : schéma de formation de silanols à la surface de silice : hydroxylation [Morel08].

- l'adsorption physique ou physisorption. La molécule peut se fixer sur des siloxanes peu contraints mais ceux-ci sont beaucoup moins hydrophiles que les silanols. L'adsorption physique a donc surtout lieu sur les silanols (Figure 15). L'hydrophilie de la surface dépend de la distance entre les silanols à la surface de la silice et a été décrite en détail dans [*Morel08*].

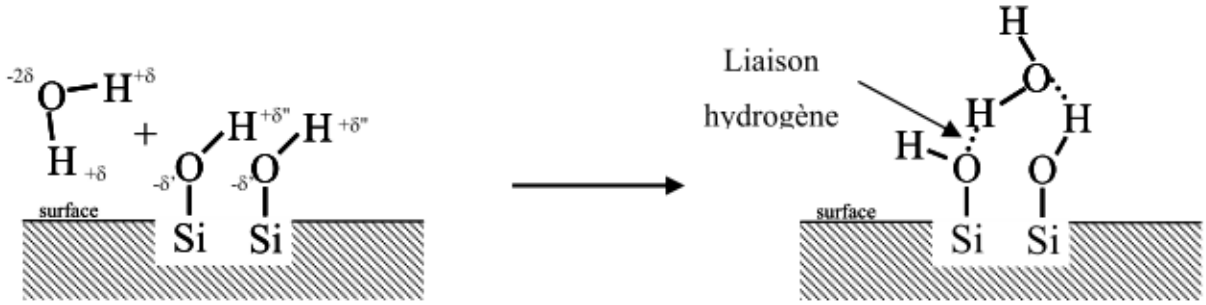


Figure 15 : schéma de physisorption de molécules d'eau sur le silanol [Morel08].

D'autres molécules d'eau viennent s'agréger sur ces premières couches sous forme de « clusters » [*Bascom70*]. A ce stade il s'agit alors d'eau « libre », c'est-à-dire libre de diffuser entre les clusters. En raison des hydrogènes labiles, des protons sont libérés et l'interphase d'eau ainsi formée revêt un caractère acide. Le ratio H^+/H_2O a été estimé de l'ordre de 10^{-2} au lieu de 10^{-8} pour de l'eau pure. Si l'on considère la contribution de ces ions à la conduction électrique, la conductivité de cette interphase serait donc bien supérieure à celle de l'eau pure.

Lorsque les charges de renfort ne reçoivent pas de traitement spécial, la résine est liée au siloxane Si-O-Si du verre par des liaisons physiques de type liaison de Van der Waals et liaison hydrogène. Cependant, même sans agent de couplage, la présence de silanols ≡Si−OH à la surface de la silice naturelle permet également l'établissement de liaisons chimiques ≡Si−O−R avec la résine (R) [*Schrijver97*]. Les molécules d'eau se substituent à ces liaisons et créent de nouvelles liaisons hydrogène tant avec la charge minérale qu'avec la matrice organique. Cette présence de molécules d'eau est thermodynamiquement inévitable [*Nguyen95*].

4.6.2. Influence d'impuretés à la surface de la silice.

En présence d'eau, une corrosion de la silice a été mise en évidence [*Schrijver97, Janssen99*]. Il existe deux phénomènes principaux : un échange d'ions et la corrosion de la silice. Le premier est plus rapide, le second à plus long terme.

4.6.2.1. Échange d'ions

Le premier phénomène est une corrosion due à la présence d'oxydes alcalins hygroscopiques que même le verre E-glass de haute qualité peut contenir. En présence d'eau à l'interface entre le verre et la matrice organique, un échange a lieu entre les protons H^+ et les ions alcalins, par exemple le sodium:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$$

$$\equiv Si - O^- Na^+ + H^+ + OH^- \Leftrightarrow \equiv Si - O - H + Na^+OH^- \quad (1)$$

Ainsi, plus le verre contient d'impuretés, plus la quantité d'eau adsorbée est importante. Ce phénomène a deux conséquences, une pour l'eau accumulée à l'interface, une pour le verre.

Le passage en surface des ions Na^+ provoque une augmentation du pH de la phase aqueuse, ce qui a pour effet d'augmenter la concentration des porteurs de charge donc la conductivité dans cette zone. Si le verre n'est pas encore utilisé, un nettoyage à l'eau distillée permet de retrouver ensuite la faible conductivité des surfaces de silice pure. Les impuretés sont ainsi nettoyées.

De plus, cette solution alcaline renforce l'attaque des liaisons chimiques entre la résine et le verre et favorise la décohésion de la résine.

Il a aussi été évoqué que la substitution d'ions H^+ par des ions Na^+ plus « volumineux » pouvait favoriser la pression exercée par la solution vers la résine et donc accélérer sa dégradation mécanique.

Concernant le verre, le volume moins important du proton va faciliter la migration de molécules dans le verre, en particulier de molécules d'eau responsables du deuxième phénomène de corrosion.

4.6.2.2. Corrosion de la silice

La pénétration de l'eau dans le verre provoque la destruction des liaisons covalentes de la silice :

$$\equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \equiv Si - OH + HO - Si \equiv \quad (2)$$

Cette réaction est accélérée en milieu basique:

$$\equiv Si - O^- Na^+ + H_2O \rightarrow \equiv Si - OH + HO - Si \equiv + Na^+OH^- \quad (3)$$

$$\equiv Si - O - Si \equiv + OH^- \rightarrow \equiv Si - OH + {}^-O - Si \equiv \quad (4)$$

S'ensuit une dislocation du verre qui contribue à détruire l'adhésion avec la matrice organique.

4.6.3. Evaluation des quantités d'eau aux interfaces

L'observation de pertes diélectriques plus nettement plus élevées sous atmosphère humide dans le composite epoxy/verre que dans chacun des deux matériaux a conduit à postuler l'existence d'une interphase entre les grains de renfort et la matrice polymère [*Kadotani80*]. Les mesures diélectriques, complétées par des mesures de masse, permettent de proposer des estimations de ces épaisseurs d'eau aux interfaces. Pour des microcomposites, le modèle de Fukuda et al. conduit une « coquille » d'eau autour des grains de 20 à 40 nm [*Fukuda97*]. Pour un nanocomposites conditionné à 100% d'humidité, un modèle d'interphase à deux couches a été proposé [*Zou07, Zou08*]. La première couche représente environ 5 monocouches d'eau. Elle est entourée d'une seconde couche de 25 nm, moins concentrée mais néanmoins conductrice. Dans le cas où toute l'eau peut s'accumuler autour des nanoparticules en une seule couche, celle-ci a une épaisseur de 5 nm.

En complément de ces caractérisations diélectriques, des mesures plus directes de ces interphases d'eau ont été menées.

Une méthode a été développée au NIST afin de quantifier in situ l'eau à l'interface entre un film organique et un substrat [*Nguyen95*]. Cette méthode utilise la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier à réflexion interne multiple (FTIR-MIR). Le film organique est déposé directement sur l'élément de réflexion interne de l'IR (élément ATR), qui sert ainsi de substrat. Il est en contact avec un réservoir rempli d'eau. Les mesures préalables des spectres IR sans film déposé, donc avec l'eau au contact direct du substrat, et de la teneur en eau des films, obtenue par pesée, permettent d'évaluer la quantité d'eau accumulée. Une résine de type DGEBA réticulée avec un durcisseur amine a été déposée sur l'élément de réflexion interne en silicium (Si) recouvert d'une couche de quelques nanomètres de silice (SiO_2) non traitée. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche d'eau s'est stabilisée à 15 nm à température ambiante [*Nguyen96*]. Il faut mentionner que la surface de la silice était couverte de silanols qui ont facilité cette adhésion de l'eau, y compris donc à grande distance. Cependant des valeurs de l'ordre de 3 à 4 nm ont été proposées par la même équipe quelques années plus tard [*Nguyen98*]. Des couches de plusieurs centaines de nanomètres ont été obtenues avec des époxydes solubles dans l'eau, qui sont utilisées dans des peintures. Lorsque la silice est silanisée (voir § 4.6.4), le dispositif met en évidence l'absence d'accumulation d'eau à l'interface [*Nguyen96; Nguyen98*].

Les impuretés alcalines hygroscopiques ont une influence même à humidité relative moyenne. En effet, sous une humidité relative de 50%, une contamination de la surface d'un métal avec 10^{-7} g/cm^2 d'hydroxyde de potassium provoque l'adsorption de l'équivalent de cinq couches d'eau moléculaire [*Nguyen96*]. Ceci signifie que de l'eau liquide peut être formée bien en-dessous du point de saturation. Des sels tels que LiCl et $CaCl_2$ provoquent même la condensation de l'eau à des humidités de seulement 15% et 32% respectivement [ibid.].

A partir d'un modèle expérimental d'interface réalisé à partir d'électrodes inter-digitées déposées sur une plaque de quartz et moulées avec un système DGEBA/anhydride phtalique, des mesures de spectroscopie diélectrique conduisent à proposer des décollements de l'ordre

de 0,8 µm après un conditionnement à 80°C et 80% HR [*Rain10b*]. Ces valeurs sont en cohérence avec celles de Kumazawa et al. (Cf §4.4.1.1). Les écarts entre ces résultats et les mesures relatées précédemment sont de l'ordre de deux ordres de grandeurs (quelques nm à quelques centaines de nm). Les températures plus élevées qui ont été utilisées peuvent accentuer le décollement. Ces épaisseurs importantes ont été observées pour la résine à l'état caoutchoutique. On peut alors formuler l'hypothèse selon laquelle l'épaisseur de la couche d'eau est déterminée par les propriétés mécaniques de la résine, en l'occurrence son élasticité, dont les caractéristiques chutent d'environ deux décades au-delà avec la transition vitreuse.

4.6.4. Intérêt de la silanisation

4.6.4.1. Intérêt de la silanisation pour la tenue mécanique.

L'impact positif de la silanisation sur la tenue mécanique des composites a été abondamment mise en évidence. La tenue au cisaillement d'une fibre de verre dans une résine diminue de 78% après trois mois dans l'eau à 60°C si les fibres ne sont pas traitées mais ne diminue que de 38%, c'est-à-dire à peu près deux fois moins, si elles sont traitées [*Nguyen98*]. La contrainte à rupture d'une résine époxyde chargée silice après 80 jours en immersion dans de l'eau à 40°C diminue de 46% alors qu'elle diminue de 34% après un traitement silane [*Bowditch96*].

Une lecture des graphes de l'évolution des propriétés au cours du temps non plus verticalement comme ci-dessus après un instant donné mais horizontalement pour un niveau de propriété donné conduit à constater que la silanisation n'annule pas l'effet de l'eau mais l'atténue. La chute des propriétés est ainsi seulement retardée par la silanisation.

4.6.4.2. Intérêt de la silanisation pour les applications électriques.

En évitant les courants de fuite aux interfaces à l'origine d'échauffements destructeurs, la silanisation des renforts de verre s'est donc généralisée en électronique (par exemple dans résines d'encapsulation de circuits intégrés [*Gonon01*]).

La silanisation s'est aussi imposée dans certaines applications en électrotechnique, en particulier dans les appareils situés à l'extérieur plus fortement soumis à l'humidité [*Janssen99*], comme des isolateurs armés de fibres de verre. Comme pour les effets sur la tenue mécanique, la silanisation retarde les phénomènes mais ne les annule pas. Ainsi le temps avant décollement d'un composite fibre de verre/polymère dans une eau à 50°C est retardé d'un facteur 5 à 10 [*Schrijver97*].

Un exemple de l'effet d'un traitement des charges de renfort par silanisation sur la tenue diélectrique est donné sur la Figure 16. Après saturation de l'eau dans le matériau, la tension de claquage a chuté d'un facteur 10 alors qu'elle n'a diminué que d'un facteur 2 avec les grains traités.

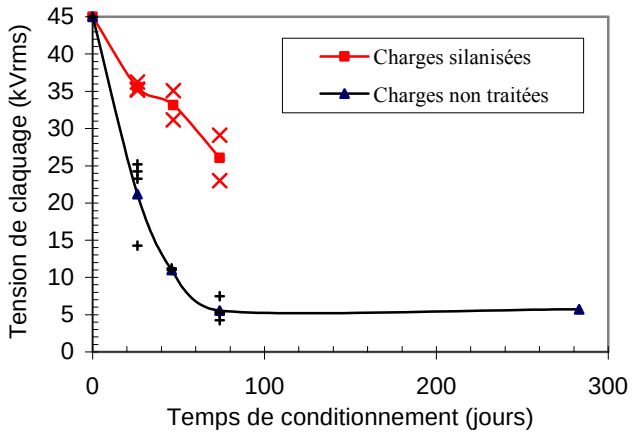


Figure 16 : influence d'un traitement silane sur la chute de la tension de claquage d'une résine époxyde chargée silice au cours d'un conditionnement à 80°C 80% HR [Rain10a].

4.7. Impact sur la tenue diélectrique.

4.7.1. Impact de l'humidité sur la tension de claquage.

L'humidité affecte considérablement la tension de claquage de la résine époxyde, qu'elle soit chargée ou non chargée. Une diminution d'un facteur deux a été mesurée à température ambiante dans une résine époxyde non chargée après immersion dans l'eau à 50°C jusqu'à saturation [*Kärner82*]. En présence de charges, la diminution est encore plus importante: une chute d'un facteur 3-4 a été observée avec de la silice traitée silane après le même conditionnement et dans les mêmes conditions [*Kärner84 ; Kärner91; Gerdinand04; Budde06*]. Des influences encore plus importantes de l'eau ont été signalées avec des tensions de claquage divisées par 5 à 10 dans divers systèmes époxyde/charge de renfort non silanisés, après immersion dans l'eau à 90 °C et stabilisation de la teneur en eau [*Kumazawa97; Kumazawa94*]. Une chute de la tension de claquage d'un facteur 10 a été aussi été observée dans [*Rain10a*]. Les tensions de claquage présentent la même évolution avec la teneur en eau que les résistances [*Kumazawa97; Rain10a*] (voir Figure 13 et Figure 16).

Les tenues diélectriques de l'ordre de 40 kV/mm mesurées dans [*Kärner82; Kärner84*] demeurent supérieures aux champs de service de plus d'une décade, ce qui a conduit les auteurs à considérer que l'absorption d'eau ne nuit pas à la fiabilité des isolations en service. Cependant, ces valeurs ont été obtenues avec des charges silanisées, ce qui n'est pas le cas pour certaines applications comme les transformateurs, et à des températures peu élevées. Ainsi, les conditions de vieillissement plus critiques utilisés dans [*Kumazawa97; Kumazawa94*] conduisent à des champs de claquage de 5 kV/mm, de l'ordre de grandeur des champs utilisés dans les matériels (isolateurs, transformateurs). Un champ de claquage analogue a été obtenu après conditionnement à 80°C et 80% HR dans [*Rain10a*].

La forme des charges de renfort affecte également la tension de claquage [*Ezoe99*]. En présence de grains de forme cubique, la tension de claquage est plus faible de 25% qu'avec des grains de forme ronde. La formation de canaux conducteurs entre les interfaces a été supposée plus facile avec des grains de forme carrée.

4.7.2. Génération de décharges partielles.

La présence de décharges partielles au cours d'un vieillissement dans l'eau à 50°C est rapportée par Gerdinand et al. [*Gerdinand04*]. Des décharges partielles de faible intensité ont également été détectées à des tensions inférieures à la tension de claquage à des températures un peu plus élevées (80°C) et avec des échantillons non pas dans l'eau mais dans une atmosphère d'humidité relative 80% [*Rain10a*].

Dans les deux études, les DP sont regroupées en deux spots, chacun sur une alternance (
Figure 17 et Figure 18). Les valeurs maximales décrivent une onde sinusoïdale à peu près en phase avec la tension appliquée. Le nombre et l'amplitude des impulsions augmentent donc avec la tension instantanée appliquée. De telles distributions de décharges peuvent être observées dans des cavités gazeuses quand peu d'électrons germe sont présents [*Fruth92 ; Gutfleisch95*].

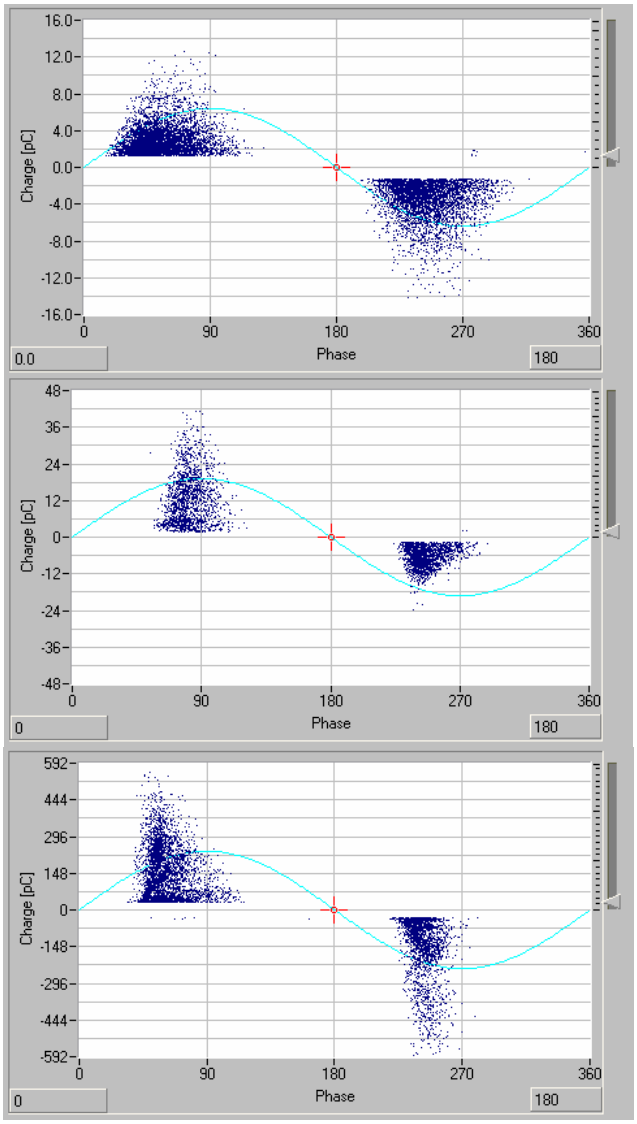


Figure 17 : Décharges partielles au cours de la diffusion de l'eau mesurées à la TADP ; (a) Ui=12,1 kV_{eff}, t=0 jours ; (b) Ui=7,3 kV_{eff}, t=5 jours ; (c) Ui=4,0 kV_{eff}, t=7 jours. [Gerdinand04].

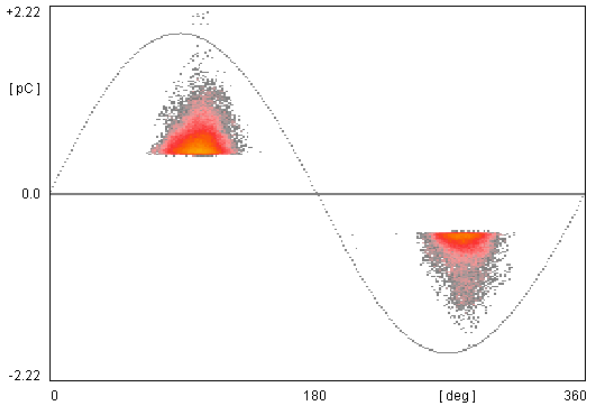


Figure 18: Allure typique des décharges partielles observées après un conditionnement hygrothermique ; 3,5 kVeff; conditionnement 60 jours à 80°C 80%HR; résine chargée avec des charges non traitées [Rain10a]

Comme pour les tensions de claquage, la tension d'apparition des décharges partielles (TADP) diminue au fur et à mesure de la diffusion de l'eau dans l'échantillon. Cette diminution est de plus d'une décade dans [*Rain10a*] (Figure 19) et d'un facteur 2 dans [*Budde06*]. A la saturation, des niveaux très faibles, de l'ordre de 800 V_{eff}, peuvent être mesurés.

Dans [*Gerdinand04*], les amplitudes des DP augmentent de plus d'une décade au fur et à mesure de la progression de l'eau (
Figure 17), alors que le niveau reste beaucoup plus stable dans [*Rain10a*].

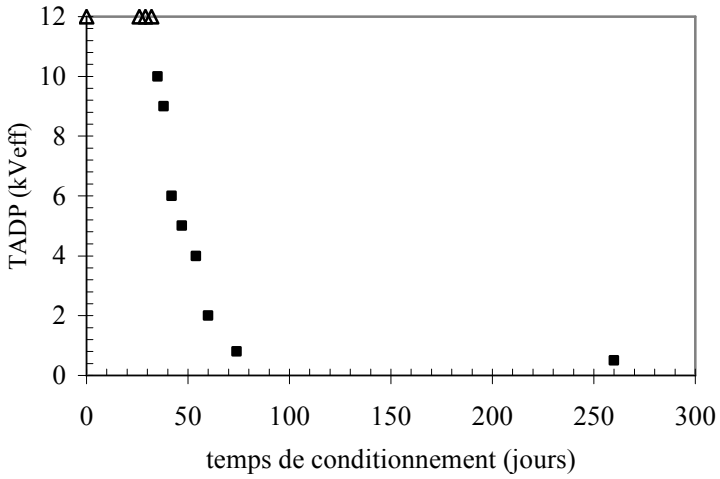


Figure 19 : Tension d'apparition des décharges partielles (TADP) en fonction du temps de conditionnement à 80°C 80% HR; résine chargée, silice non traitée. Δ : TADP > 12$kV_{eff.}$ [Rain10a]

4.7.3. Influence de la température sur la tension d'apparition des décharges partielles.

La TADP d'une résine chargée soumise à une ambiance humide est plus faible à forte température. En effet, après 60 jours de conditionnement à 80°C et 80% HR, la TADP a été mesurée à 2 ±0,2 kV_{eff} à 80°C contre 3 ±0,2 kV_{eff} à température ambiante [*Rain10a*]. De plus, la fréquence des DP augmente quand la température augmente.

De façon plus quantitative, l'apparition des décharges partielles semble déterminée par un seuil de température. A partir d'un modèle thermique simple (température uniforme dans l'échantillon ; pertes thermiques négligeables), il a été établi dans des conditions expérimentales spécifiques que les décharges partielles apparaissent à une température de l'ordre de 100 à 130°C [*Rain10a*].

4.7.4. Courbe de Paschen de la vapeur d'eau.

La courbe de Paschen dans la vapeur d'eau a été reconstituée à partir des données de plusieurs auteurs sur la Figure 20. Les mesures de [*Maric09*] sont davantage dans le prolongement des valeurs de [*Prasal60*] que de celles de [*Hackam71*]. Les tensions de claquage sont proches de celles de l'air sec avec cependant un minimum plus élevé, de l'ordre de 530 V dans [*Maric09*]. Le minimum relevé par [*Hackam71*] est en revanche vers 2 kV.

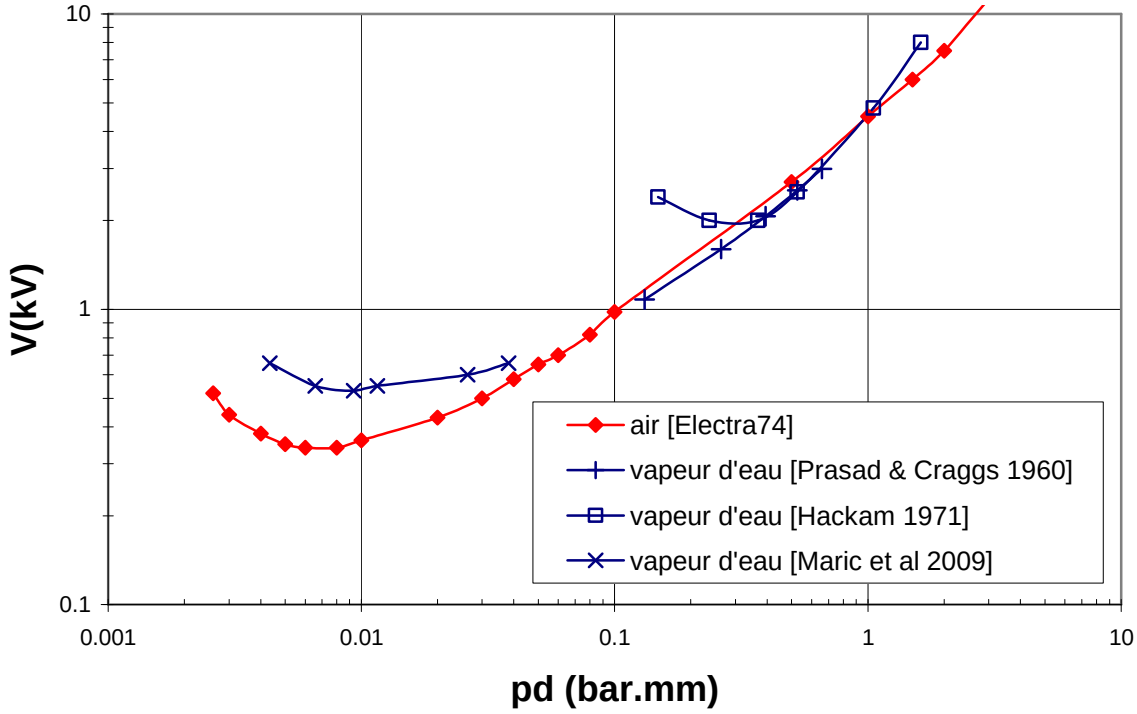


Figure 20 : Tensions de claquage dans l'air sec et la vapeur d'eau en fonction du produit pression-distance (Courbes de Paschen).

Les décharges dans une cavité de vapeur d'eau sont donc possibles pour des niveaux de tension un peu supérieurs à ceux qui provoquent des décharges dans des cavités d'air.

4.7.5. Synthèse : mécanisme de génération de la décharge.

Un claquage thermique a été évoqué pour expliquer le claquage dans ces conditions [*Kärner82*]. Cette hypothèse était supportée par l'augmentation exponentielle du courant avec le champ appliqué [*Kärner84*].

Divers phénomènes physiques et chimiques conduisent à des décollements entre la matrice polymère et les charges de renfort dans lesquels l'eau peut s'accumuler. L'origine du claquage sous tension alternative a été attribuée à des points chauds dus à des pertes locales dans des cavités confinées [*Kumazawa97*]. Ces points chauds doivent correspondre à des zones d'accumulation d'eau. Selon la diffusion thermique, la température de ces points

chauds est plus ou moins élevée par rapport à celle du matériau alentour. La corrélation entre la chute des pertes à 50 Hz et la chute de la tension de claquage [*Kumazawa97, Rain10a*] souligne l'influence de la conduction dans le processus de claquage.

Le mécanisme de génération d'une décharge serait alors le suivant [*Rain10a*]:

- échauffement plus ou moins homogène du matériau, à partir des zones d'accumulation d'eau, à cause de la dissipation thermique (polarisation à 50 Hz et/ou conduction) provoqué par le champ électrique (effet Joule);
- ébullition des couches d'eau accumulées aux interfaces. Le passage de l'eau de la forme liquide à la forme gazeuse provoquerait alors une forte surpression qui comprimerait la résine, à l'état caoutchoutique à cette température, et permettrait une expansion suffisante de la cavité qui atteindrait la taille critique permettant la génération de décharges.
- report de la tension aux bornes de la cavité. En effet, la conductivité du matériau est telle que le matériau est alors plus résistif que capacitif. La poche gazeuse générée constitue une capacité en série avec la résine. La tension alternative se reporterait donc localement aux bornes de la cavité comme sur le condensateur d'un filtre RC. La TADP peut donc, si le matériau est assez conducteur, diminuer jusqu'au niveau de la tension de Paschen aux bornes de la cavité.

Les deux premières étapes de ce mécanisme de formation de cavités sont comparables aux phénomènes observés dans les résines des circuits imprimés humides lors de l'échauffement provoqué par la soudure des composants [*Cheng03*]. Ce phénomène de « pop-corning » évoque la dégradation du polymère sous l'effet de ces bulles de vapeur d'eau.

Un phénomène présentant des similarités a été observé dans des papiers pour condensateurs imprégnés : les bulles étaient générées par l'action du champ électrique sur la cellulose humide [*Krasucki60*]. La chute de la TADP et celle de la résistance étaient également bien corrélées. Cependant, la génération de ces bulles de vapeur a été attribuée à l'électrolyse de l'eau et non pas à son ébullition. En effet, l'observation prolongée pendant plusieurs minutes des bulles générées excluait qu'il puisse s'agir de bulles de vapeur, qui auraient alors condensé rapidement. Dans le cas de la résine, l'influence de la température a plutôt orienté vers un mécanisme de changement de phase.

4.7.6. Conclusion sur ce mode de rupture diélectrique.

La rupture diélectrique peut donc être provoquée par la synergie : accumulation d'eau aux interfaces, élévation de la température, champ électrique. Le vieillissement qui en est la cause porte sur les interfaces résine/silice et dépend donc essentiellement des grains de silice (forme, pureté, fonctionnalisation de surface).

Les conditions d'exploitation du matériel (exposition du matériau à une atmosphère humide, température du matériau (résultant de la température ambiante, de la dissipation par effet Joule dans les conducteurs (donc de la charge des appareils), et de la dissipation dans le diélectrique (suite à un vieillissement), rapidité des évolutions de la charge (permettant ou non un séchage du matériau) influencent la survenue de tels phénomènes.

4.8. Conclusion sur les effets de l'eau sur la rupture diélectrique.

Le mode de rupture décrit au § 4.7 résulte de phénomènes rapides et uniquement d'origine physique. Compte-tenu des divers phénomènes de vieillissement physiques ou chimiques évoqués, il est très probable que de nombreuses autres combinaisons d'effets peuvent avoir

lieu, en particulier sur des durées plus longues et dans lesquelles la dégradation chimique de la résine intervient. Quelques études dans ces directions sont envisagées dans les perspectives.

5. CONCLUSION

Les phénomènes recensés ici concernent essentiellement la résine époxyde chargée de grains de silice. Leurs généralisations à d'autres structures composites seraient hasardeuses. Néanmoins, certaines tendances peuvent être transposées. Le seul mécanisme décrit ici de rupture diélectrique due aux effets de l'eau ne fait pas intervenir la dégradation chimique du matériau organique mais résulte seulement d'effets physiques (diffusion et accumulation d'eau, échauffement par effet Joule, changement de phase de l'eau). Il pourrait donc s'adapter à des composites avec une charge de même nature mais avec une matrice différente, polyuréthane par exemple. Ainsi, l'intérêt de l'adjonction de nanocharges dans les câbles au polyéthylène, ce qui représente une évolution technologique importante actuellement, est nettement moins pertinente en présence d'humidité [*Hui2010*] en raison de mécanismes sans doute assez proches de ceux observés avec une matrice époxyde et des charges de taille micrométrique.

Une difficulté majeure dans les études de vieillissement des matériaux est la définition d'essais artificiels représentatifs d'un vieillissement accéléré. La présence d'effet de seuil, comme le champ seuil d'injection de charges d'espace sous tension continue, ne permet pas l'extrapolation de résultats obtenus à fort champ vers les champs plus faibles. Il en est de même en température si les essais ont lieu au-delà de la transition vitreuse. Le comportement en température selon la loi d'Arrhenius serait même souvent pris en défaut [*Audoin07*]. Par ailleurs la diversité des formulations d'une même résine, l'influence des durcisseurs et des catalyseurs éventuels, ajoutés aux effets de mise en œuvre du matériau, ne facilitent pas l'émergence de comportements partagés et incitent à la prudence dans la généralisation des résultats.

Le critère de fin de vie d'un matériel haute tension n'est pas nécessairement électrique. Il peut s'agir d'un critère de perte de masse (comme spécifié dans la norme CEI 60216 et pertinent pour les isolants d'alternateurs) ou d'un critère de perméabilité (comme pour un disjoncteur à gaz sous SF6 dont l'enveloppe devient poreuse avec le temps). Le polymériste retient souvent un critère mécanique de contrainte à la rupture. L'électricien s'efforcera néanmoins d'évaluer dans quelle mesure le claquage électrique pourra survenir.

De multiples facteurs peuvent contribuer à diminuer la tenue diélectrique d'un isolant. L'effet de synergie entre ces contraintes peut être déterminant si bien que l'étude des contraintes individuelle est insuffisante pour expliquer l'évolution du matériau. L'objectif à long terme d'une modélisation du comportement du matériau prenant en compte les contraintes de différentes natures qu'il peut subir au cours de son utilisation, leur amplitude, leur durée, leur fréquence rend nécessaire une démarche pluridisciplinaire.

6. PERSPECTIVES

6.1. Influence de l'humidité sur la tenue en tension du composite.

Les perspectives présentées ci-dessous ont pour objectifs d'une part de conforter ou préciser les résultats obtenus dans [Brun08] (température d'apparition des décharges partielles et épaisseur de l'interphase) et d'autre part d'étendre l'étude de la tenue diélectrique d'un composite époxyde/silice à des conditionnements hygrothermiques moins importants que celui utilisée dans la thèse de Emilie Brun.

6.1.1. Détermination de la température d'apparition des décharges partielles sous fortes contraintes hygrothermiques. Approche par modélisation numérique.

Un modèle analytique rudimentaire avait conduit à une estimation de la température d'apparition des DP de l'ordre de 100 à 130°C (§ 4.7.3.) en considérant une température uniforme de l'échantillon et en négligeant les pertes thermiques. Ce niveau de température avait conforté la possibilité de la présence de poches de vapeur d'eau aux interfaces silice/matrice à l'origine de l'apparition des décharges partielles.

Une approche numérique multiphysique permettrait de préciser cette évaluation. La géométrie axisymétrique et homogène en dimension de l'échantillon permet un maillage assez simple. D'autre part, les lois physiques qui interviennent sont connues ou les données existent.

Il s'agit de prendre en compte successivement :
- la diffusion de l'eau sous l'effet du gradient de concentration entre l'air environnant humide et le matériau initialement sec ;
- les pertes diélectriques dans ce milieu humidifié ;
- l'échauffement qui résulte de cette conduction.

Considérons successivement chacun de ces processus.

Les lois qui régissent la diffusion de l'eau sont bien établies. Les mesures de prise de masse ont montré en effet que la résine époxyde chargée utilisée absorbait l'eau conformément à la seconde loi de Fick $\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$. Des expressions analytiques existent utilisant la fonction erreur [*Bonniau81, Le Huy92*]. De plus, il a été montré dans [*Rain10a*] qu'un modèle de diffusion sphérique permettait d'obtenir des temps de diffusion conformes aux observations et pourra donc constituer une première approche (Figure 21). Dans les matériaux très hétérogènes comportant des fibres ou des tissus de verre, une diffusion accélérée aux interfaces est parfois évoquée. Dans un premier temps, seule la diffusion volumique sera considérée, d'autant plus que l'objet d'étude considéré ici ne comporte qu'une seule interface, autour de l'électrode.

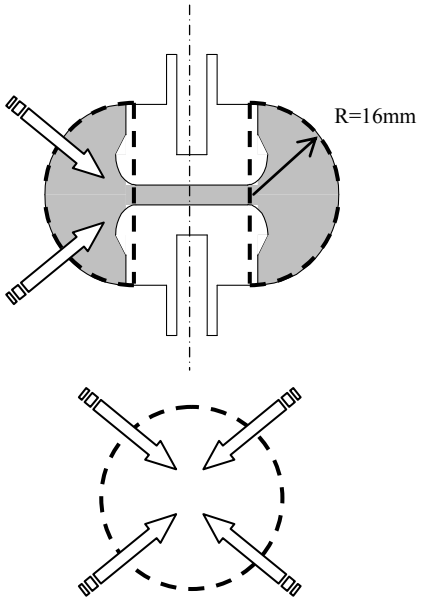


Figure 21 : Schéma de la géométrie sphérique de l'échantillon vis-à-vis de la diffusion [rain10a].

Les propriétés diélectriques de la résine chargée ont été mesurées en fonction de la fréquence sur des plaques minces [*Brun09*]. Tant que l'analyse thermogravimétrique et les mesures de prises de masse ne montrent pas de dégradation chimique du matériau, au-delà de 50 à 70 jours, les mesures aux temps courts mettent en évidence l'effet physique de l'eau sur ces propriétés. Dans l'hypothèse d'un front de diffusion assez raide, les pertes diélectriques seront affectées de façon binaire soit au niveau du régime stabilisé en humidité soit au niveau « sec ».

Les mesures de la résistance à 50 Hz de l'échantillon au fur et à mesure de la diffusion permettront de valider les calculs de ces deux premières étapes.

Dans cette approche macroscopique, le matériau composite sera considéré comme homogène avec une conductivité thermique globale, sans distinguer celle de la silice et celle de la résine. La cartographie de la température dans l'échantillon pourra être établie dans un premier temps en négligeant les pertes thermiques de l'échantillon. Puis les pertes par conduction, qui ont été minimisées dans les expériences grâce à une conception spécifique des connections à la haute tension, pourront être prises en compte.

Vis-à-vis des applications, signalons que la résine utilisée pour le moulage des transformateurs est de classe 155°C (anciennement classe F), donc soumise en utilisation continue à la température de la classe inférieure, 130°C, mais pouvant rencontrer des points chaud à 155°C. Il serait donc pertinent de situer la température de changement de phase des accumulations éventuelles d'eau vis-à-vis de cette température.

Dans ces démarches de modélisation multiphysique, une collaboration est envisagée avec notre collègue J.L. Reboud qui a l'expérience du logiciel Comsol^{MD}.

6.1.2. Détermination de la température d'apparition des décharges partielles sous fortes contraintes hygrothermiques et influence des volumes libres. Approche expérimentale complémentaire.

Afin de cerner les conditions de température et d'hygrométrie qui engendrent la formation de cavité, il serait pratique d'utiliser des échantillons permettant une diffusion assez rapide et non pas les enrobages massifs adaptés aux mesures sous haute tension mais dans lesquels il faut au minimum plusieurs mois pour que la diffusion de l'eau se stabilise. Des mesures sur plaques plongées dans un liquide diélectrique seraient plus rapides. La mauvaise interface électrode/isolant de ce type d'échantillon, qui peut être à l'origine de décharges parasites, devra alors être prise en compte.

Ces plaques seront donc soumises à diverses conditions de température et d'hygrométrie jusqu'à saturation. Puis la détection de décharges partielles sera effectuée à plusieurs températures.

Ces mesures pourraient être corrélées à la présence plus ou moins importante de volumes libres, estimés par des techniques de porosimétrie, résultant de la mise en œuvre du matériau (pression appliquée, durée de post-cuisson).

6.1.3. Epaisseur de l'eau en couche mince : examen de l'influence de la transition vitreuse. Approche expérimentale.

Nous avons vu que la présence d'eau aux interfaces est inévitable et qu'elle est présente sous forme de clusters (Cf §4.6). L'épaisseur de cette interphase a été estimée grâce à un modèle expérimental macroscopique (§ 4.6.3). Une épaisseur moyenne de l'ordre de 0,8 µm a ainsi été proposée. Cet ordre de grandeur est très supérieur aux quelques estimations obtenues par ailleurs. Cette différence a été attribuée au fait que nos estimations ont été réalisées à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la résine. On peut formuler hypothèse selon laquelle l'épaisseur de la couche d'eau serait corrélée aux propriétés mécaniques de la résine (tenue à la compression).

L'utilisation du modèle expérimental macroscopique de l'interface époxyde/silice développé par Emilie Brun (Cf §4.6.3) permettrait de confirmer cette influence de l'état vitreux ou caoutchoutique de la résine sur l'épaisseur d'eau accumulée.

6.1.4. Estimation de la résistivité macroscopique du matériau et de l'épaisseur de l'interphase par approche numérique.

Une autre estimation de cette épaisseur d'eau pourrait être obtenue par une méthode numérique plus directe. Partant des tomographies 3D de la résine chargée obtenues par rayonnement synchrotron (Figure 22), il est possible de recouvrir les grains de silice d'une couche d'eau d'une certaine épaisseur, de calculer la résistivité macroscopique qui en résulte et de confronter ce résultat aux mesures de résistance à 50 Hz de l'échantillon qui est essentiellement due à la conduction. Dans un premier temps il s'agira de considérer une épaisseur uniforme d'eau. La conductibilité électrique volumique de la silice pourra être négligée et celle de la résine non chargée a été déterminée expérimentalement.

Concernant l'estimation de l'épaisseur de l'interphase, comme pour le modèle expérimental, un paramètre indéterminé est la conductibilité de l'eau. L'estimation proposée était basée sur celle de l'eau du bac de récupération de l'enceinte climatique qui fonctionnait en boucle fermée et qui avait été mesurée à 75 µS/cm à 20°C. Les deux approches pourront être confrontées en utilisant cette valeur.

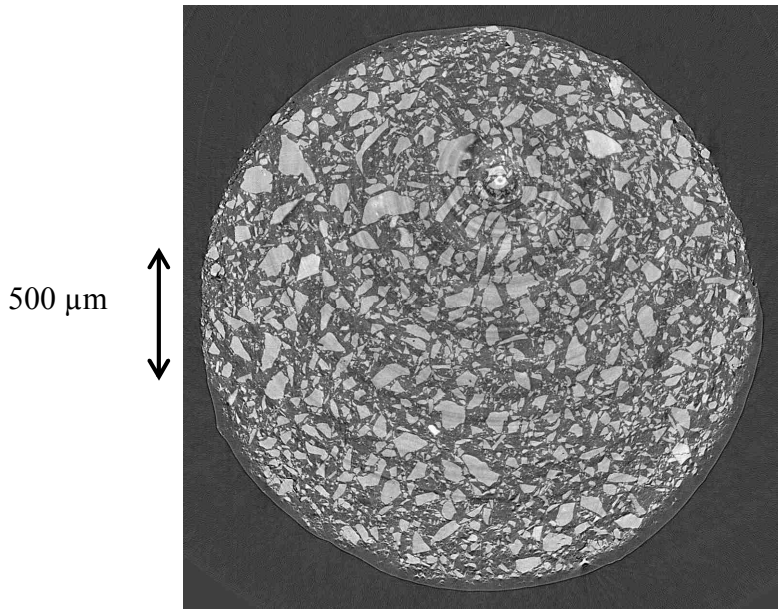


Figure 22 : tomographie 3D de la résine chargée par rayonnement synchrotron

6.1.5. Etude thermodynamique locale de la transition liquide-vapeur. Approche théorique.

Les couches d'eau étant confinées, le changement de phase est attendu à une température bien supérieure à 100°C. Cependant une évaluation macroscopique simple conduit à des températures de 100 à 130 °C (paragraphe 4.7.3). Une approche thermodynamique locale du changement de phase, prenant en compte la compression de la résine caoutchoutique par cette poche de vapeur, est envisagée. Cette étude présente des similarités avec des travaux menés au laboratoire sur le développement d'une bulle de vapeur suite à l'injection très localisée d'énergie par une électrode pointe dans un liquide ou un gaz liquéfié [*Aitken98*].

6.1.6. Détection optique et observation de la couche d'eau aux interfaces et de son changement de phase. Approche expérimentale.

A partir du moulage d'un substrat de silice présentant une face plane, diverses visualisations ou détections optiques sont envisageables. Il s'agirait alors de suivre, selon les conditions thermohydriques appliquées :

- l'évolution de l'épaisseur de la couche d'eau à l'interface en fonction du temps. Y a-t-il une épaisseur limite ?
- le comportement de la couche d'eau: quelle est la température de changement de phase ? La phase liquide se maintient-elle ou diffuse t-elle dans la résine ?

Des techniques d'ellipsométrie pourraient être étudiées dans le premier cas. Concernant le changement de phase, des dispositifs de visualisation existent dans le laboratoire, qui ont été développées pour la détection et la visualisation de cavités vapeur de la taille du µm sur une

électrode pointe [*Kattan89 ; Qotba05*]. Cependant, sur un substrat de silice, le phénomène sera moins localisé. En supposant que la vaporisation soit suffisamment homogène sur la surface, il peut être envisagé d'adapter la technique.

6.1.7. Impact aux temps courts d'un conditionnement hygrothermique dans des conditions proches des conditions de service.

L'impact d'un conditionnement hygrothermique sur la tenue diélectrique d'une résine époxyde chargée silice a été mis en évidence dans des conditions artificielles (80°C et 80 % HR) qui ne sont pas susceptibles d'exister naturellement. Le matériau peut se trouver dans deux situations stabilisées. En l'absence d'échauffement par effet Joule (matériel électrique à l'arrêt), le matériau est à la température ambiante et en équilibre avec l'air. Il peut donc atteindre des températures de l'ordre de 30 à 40°C et des humidités proches de 100% dans certaines régions tropicales. A l'inverse, l'échauffement qui résulte de la mise sous tension de l'appareil provoque une augmentation de la température et un séchage de l'isolant. La température peut donc atteindre plus de 80°C selon la charge de l'appareil mais avec une humidité relative faible. La question se pose donc de savoir si le mécanisme décrit plus haut peut avoir lieu dans des conditions réelles.

Dans un premier temps, nous proposons d'examiner la situation résultant de l'échauffement rapide d'un appareil (lors d'une mise en service à pleine charge) après une période d'équilibre avec des conditions atmosphériques chaudes et humides.

Des expériences complémentaires sont nécessaires à ce niveau. Des échantillons de type enrobage permettant des mesures sous haute tension seront soumis à un conditionnement hygrothermique de l'ordre de 40°C et 90% HR. Leur résistance électrique sera suivie au cours de la diffusion. Une fois la diffusion achevée, les échantillons seront mis sous tension et simultanément portés rapidement à la température de changement d'état de l'ordre de 130°C (selon les résultats du paragraphe 4.7.3). La mesure de la TADP permettra d'estimer si un processus de changement de phase de l'eau initiateur de décharges peut se produire dans ces conditions. Ceci nécessite d'une part une accumulation d'eau suffisamment importante aux interfaces et d'autre part un échauffement suffisamment rapide pour que cette eau libre se vaporise avant de diffuser jusqu'au séchage du matériau.

Les approches théoriques des paragraphes 6.1.4 et 6.1.5 avaient pour objectifs respectivement de prédéterminer l'épaisseur de la couche d'eau à partir des propriétés mécaniques de la résine, qui sont connues, et d'estimer les conditions thermodynamiques d'un changement de phase. Dans la mesure où ces objectifs sont atteints, les résultats expérimentaux ci-dessus pourront être prédéterminés.

6.1.8. Impact aux temps longs d'un conditionnement hygrothermique dans des conditions proches des conditions de service : dégradation chimique.

Avec des contraintes hygrothermiques poussées, l'accumulation d'eau aux interfaces est prépondérante sur l'augmentation de la conductivité électrique de la résine dans la chute de la résistance du composite (Cf §4.5.). Il importe d'examiner le cas de contraintes plus proches des situations susceptibles d'être rencontrées en service et leur impact à long terme.

L'hydrolyse va d'une part augmenter la conductivité électrique du matériau et d'autre part favoriser la formation de poches d'eau aux interfaces en dégradant la résine.

Le premier phénomène peut être étudié sur une résine non chargée selon les conditions de température et d'humidité. Il est probable qu'une telle étude a déjà été menée sur certaines résines et dans certaines conditions. Des compléments bibliographiques seraient nécessaires sur ce point. Il importe de savoir quelle est l'ampleur de l'évolution de la conductivité de la résine seule pour la comparer avec l'impact d'une accumulation d'eau aux interfaces.

La quantité d'eau accumulée aux interfaces peut être estimée par différence avec la quantité d'eau liée à la résine. Au-delà d'un certain temps d'induction, ces différences sont significatives [*Brun08*]. Pour estimer la taille des cavités aux interfaces, des analyses de porosimétrie pourraient être envisagées, thermoporosimétrie en particulier.

A partir de ces données de conductivité électrique et d'épaisseur de couches d'eau, l'impact sur la tenue diélectrique peut être estimé d'une part grâce aux modèles développés dans les projets ci-dessus et d'autre part par une approche expérimentale aux temps longs sur des échantillons adaptés aux essais haute tension.

6.1.9. Impact des dégradations mécaniques dues aux effets physiques de l'eau sur les propriétés électriques

Les fissures engendrées par la dégradation mécanique due au gonflement différentiel pourraient avoir des conséquences électriques à deux niveaux :

- en ambiance humide, de l'eau libre peut s'accumuler dans ces fissures. Cette eau accumulée peut participer à la chute de la résistance électrique du matériau et à son échauffement comme l'eau accumulée aux interfaces charge/matrice (Cf § 4.5).
- en ambiance sèche, si la fissure n'a pas été résorbée, elle présente une cavité gazeuse soumise au champ électrique et peut donc être le siège de décharges partielles et affecter la tenue diélectrique.

La dégradation mécanique, avec le développement de fissures, peut être considérée dans certaines structures comme un préalable ou une étape de la dégradation électrique, dans la mesure où ces fissures peuvent devenir le siège de décharges partielles. C'est en particulier le cas dans les isolations de machines tournantes.

L'étude spécifique des effets physiques du vieillissement est souvent difficile à dissocier en réalité des effets chimiques. Cette démarche a surtout un d'intérêt ici si de telles dégradations mécaniques peuvent se produire dans les isolations électriques.

6.2. Influence de l'oxydation sur la tenue en tension du composite.

Une oxydation partielle provoque la formation d'espèces à bas poids moléculaire qui augmentent la conductivité du matériau (acides en particulier). Cet effet se superpose donc à celui de l'eau pour accroitre la conductivité du matériau. Il faudrait donc examiner dans quelles mesures, à long terme, la superposition de ces deux effets pourrait avoir un impact important sur la tenue diélectrique.

6.2.1. Augmentation de la conductivité électrique due à l'oxydation.

L'application d'une pression d'oxygène permettrait d'accélérer les cinétiques de thermo-oxydation. Dans la mesure où l'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène, la dégradation a lieu en premier lieu en surface et gagne progressivement l'intérieur du matériau. La conductivité électrique ne sera donc pas homogène. La dissipation thermique sera concentrée dans les zones superficielles. Le niveau d'échauffement dépendra donc du bilan

entre puissance fournie par les pertes diélectriques et puissance dissipée par conduction thermique, compte-tenu de la température initiale du matériau.

Un dispositif de vieillissement sous pression d'oxygène a été développé pour la thèse de Vincent Boucher et est donc disponible au laboratoire. Signalons que le Laboratoire PIMM de l'ENSAM Paris-Tech, spécialiste du vieillissement des matériaux organiques, commence à travailler sur cette thématique de l'impact de l'oxydation sur la conductivité électrique et que des modélisations moléculaires ont été développées, qui permettraient une confrontation théorique.

L'augmentation de conductivité provoquée par l'oxydation à long terme pourra être comparée à celle due à la présence d'eau pour différentes conditions d'humidité et de température.

6.2.2. Impact de l'oxydation sur la tenue diélectrique.

La prise en compte de conductivités électriques issues de modélisation de l'oxydation, ajoutée à celle due à la présence d'eau, dans une modélisation électrique et thermique d'une géométrie d'échantillon (selon une démarche analogue à celle du §6.1.1) permettrait d'établir une cartographie thermique du matériau. En présence d'accumulation d'eau aux interfaces, l'impact de la conductivité due à l'oxydation sur la formation d'une poche de vapeur à l'origine de décharges partielles pourra être évalué.

Néanmoins, l'oxydation conduit à terme a une fragilisation du matériau, qui peut engendrer, compte-tenu des contraintes mécaniques qu'il peut subir, à la formation de fissures. Les conséquences de celles-ci ont été évoquée au §6.1.9.

7. PERSPECTIVES SUR D'AUTRES THEMATIQUES

7.1. Qualification de nouveaux matériaux d'isolation de machines tournantes.

Une étude a été consacrée dans un cadre contractuel à la qualification de nouveaux matériaux de machines tournantes. Cette étude a fait l'objet de la thèse de Vincent Boucher. Après une présentation du contexte et un résumé des acquis, nous présentons ci-dessous les perspectives que nous pouvons proposer.

7.1.1. Contexte, objectifs et apports de l'étude.

Les isolations des machines tournantes de puissance (moteurs, alternateurs) sont constitués d'un assemblage de matériaux où l'on retrouve en général un tissu de verre pour la tenue mécanique et un papier de mica pour la tenue aux décharges électriques, le tout imprégné par une résine, souvent époxyde ou silicone. Pour répondre aux besoins croissant en énergie, il est nécessaire d'accroître la puissance de ces machines. Augmenter la puissance sans changer les dimensions des isolants ou des conducteurs nécessite soit d'augmenter le champ appliqué sur le diélectrique, soit d'augmenter le courant qui circule dans le cuivre. La deuxième solution a pour conséquence un échauffement plus important des barres conductrices du stator, ce qui impose des systèmes de refroidissement toujours plus complexes (circulation d'eau, refroidissement par hydrogène). Afin de conserver un refroidissement par simple circulation d'air des alternateurs de centrale hydraulique tout en augmentant leur puissance, une solution est donc d'améliorer les propriétés thermiques des matériaux d'isolation. Prenant comme référence le matériau actuel de classe F (155°C), deux voies d'amélioration ont été considérées :

- une augmentation de la classe thermique du matériau avec la mise au point d'un matériau de classe H (180°C).
- une augmentation de sa conductivité thermique, de façon à diminuer la résistance thermique entre le cuivre et l'air de refroidissement, ce qui a pour conséquence une diminution de la température moyenne de fonctionnement du matériau (matériau HC-Tape).

Cette étude s'est donc attachée à caractériser les comportements dans le temps de ces deux nouveaux matériaux, par comparaison avec le matériau de Classe F de référence. L'un des objectifs a été la mise en place d'une méthode permettant de réaliser des vieillissements très accélérés, par rapport aux essais habituels et normalisés de qualification de ce type de matériau. Ces essais normalisés s'étendent en effet sur plusieurs mois et sont donc chers à mettre en œuvre.

Le champ électrique étant reconnu dans ces structures comme un facteur de vieillissement moins important que les contraintes thermiques et mécaniques [*Brütsch08*; *Farahani06*], les matériaux n'ont pas été soumis à un vieillissement électrique. La contrainte mécanique, qui n'est pas considérée comme négligeable, a cependant été exclue du champ de cette étude dès le départ afin de pouvoir se concentrer sur le vieillissement thermo-oxydatif des matériaux. Dans ce but, un banc de vieillissement artificiel a été développé, permettant de réaliser des vieillissements sous pression d'oxygène et à température contrôlée.

La pression d'oxygène permet d'accélérer la cinétique d'oxydation et évite, comme lors des essais de vieillissement pratiqués à des températures nettement plus élevées que les températures d'utilisation, de favoriser des réactions non représentatives de la vie du matériau, en particulier une thermolyse.

Le matériau utilisé est fortement anisotrope. L'utilisation d'échantillons de plusieurs géométries a permis de calculer les vitesses de perte de masse sur les bords de découpe transversaux des échantillons et sur ses faces latérales. La vitesse de perte de masse sur les faces latérales perpendiculaires aux plans de mica est 10 fois plus faible que parallèlement aux plans.

La vitesse de perte de masse a permis d'établir par extrapolation la durée de vie du matériau pour ce vieillissement sous pression d'oxygène et à sa température de classe, dans des conditions proches des conditions de service, en considérant comme critère de fin de vie une perte de la masse de résine de 5%.

L'utilisation du ratio de vitesse déterminé avec le matériau de classe H a permis de déduire également les vitesses de perte de masse latérales et d'en extrapoler les durées de vie pour le matériau de classe F sous pression d'oxygène.

Les évolutions des masses lors du vieillissement sous pression atmosphérique obéissent à des cinétiques d'ordre 1 et d'ordre 0. La modélisation permet par extrapolation d'évaluer la durée de vie du matériau en service pour un vieillissement sous air à température de classe.

Les durées de vie évaluées sous 2,3 bars d'oxygène et celles évaluées à pression atmosphérique conduisent à la même hiérarchie entre les matériaux.

Pour le mode de vieillissement sous pression d'oxygène, il ressort que la comparaison des trois matériaux est possible dès un temps de vieillissement relativement court (1000 h), conforme aux objectifs initiaux.

7.1.2. Perspectives.

Cette étude fournit les bases d'une nouvelle méthode de qualification de ces matériaux vis-à-vis du vieillissement. La norme actuelle (CEI 60034) nécessitant des essais de longue durée, la valorisation de cette méthode a été envisagée.

Si les utilisateurs (fabricants et exploitants) souhaitent s'engager dans cette voie, plusieurs points seraient à approfondir :

- détermination de la pression d'oxygène critique. Au-delà d'un certain seuil de pression, la vitesse d'oxydation est constante. Des essais à plusieurs pressions permettraient d'estimer la pression critique au-delà de laquelle le vieillissement n'est plus accéléré.
- déterminer précisément le facteur accélératif lié à la forme des échantillons. Faire vieillir des échantillons de différentes dimensions permettrait ainsi de quantifier exactement les effets des bords de découpe.

Pour compléter les évaluations obtenues et affiner les estimations de durée de vie des matériaux, il faudrait étudier l'effet du revêtement semi-conducteur. Ce dernier a été enlevé des échantillons, mais constitue une barrière à la diffusion d'oxygène à prendre en compte.

De par sa capacité à évacuer la chaleur, la température de fonctionnement du matériau HC-Tape est en réalité inférieure à celle que doit subir le matériau de Classe F dans les mêmes conditions. Il serait donc nécessaire de réévaluer la température de vieillissement que doit subir ce matériau pour affiner les estimations de durée de vie.

7.2. Qualification de matériaux d'enrobage de structures de conversion d'énergie

De nouvelles structures de conversion de l'énergie sont à l'étude dans le domaine du transport pour permettre d'alléger le poids des appareils et diminuer les consommations.

Nous avons été sollicités par un constructeur pour étudier le comportement à long terme de résines d'enrobage utilisées dans le contexte multi-contraintes de ces convertisseurs. Cette étude s'apparente à l'étude que nous avons menée avec Scheider Electric (thèse d'Emilie Brun). Les discussions sont en cours.

7.3. Charges d'espace.

7.3.1. Présentation générale.

L'étude de l'injection et du transport de charges dans les isolations a connu un développement important depuis plus d'une dizaine d'années grâce aux techniques de mesure de la distribution des charges dans les isolants (PEA, LIPP, …). Du point de vue des applications, l'extension considérable des réseaux de transport de l'électricité par câbles suffirait à justifier l'intérêt de ces études. Citons par exemple le développement des parcs éoliens off-shore et l'exigence de fiabilité des liaisons correspondantes étant donné les difficultés d'intervention. Trois grands axes de recherche restent à explorer :

- les bases physiques de l'injection des charges. De nombreuses observations ont été rapportées dans différents matériaux organiques mais les bases théoriques des phénomènes observées sont mal établies. Les niveaux de champ d'injection macroscopiques sont bien inférieurs à ce qui correspondrait à un effet tunnel ou même un effet Schottky. Les seuils de champ pour lesquels l'injection augmente et qui sont confirmés grâce à l'utilisation de plusieurs techniques (mesures de courant [*Montanari98, Smit01*], électroluminescence, [*Teyssedre01*]) n'ont pas encore reçu une justification théorique satisfaisante. Des effets d'interface non maitrisés contrôlent les phénomènes.

- l'injection de charges d'espace à fréquence industrielle. Après les études sous tension continue, les études de plusieurs laboratoires s'orientent de plus en plus vers la caractérisation des phénomènes d'injection, de transport et de recombinaison des charges à 50/60 Hz, motivées par leur importance potentielle dans les applications. L'injection de charges sous tension alternative a été mise en évidence dans les années 1990 [*Holé93*, *Bert95, Alquié96*]. Les études plus systématiques en fonction du champ et de la fréquence ont suivi [*Mary00, Ho02*].

- l'influence des charges sur la tenue diélectrique et le vieillissement des isolants. Dans le polyéthylène et sous des champs continus de plusieurs dizaines de kV/mm, un renforcement de champ de l'ordre de 6 à 8 fois le champ moyen appliqué a été mis en évidence en présence d'une accumulation de charges d'espace et avant la survenue d'un claquage [*Zhang96*]. A champ plus faible, les charges d'espace sont susceptibles d'intervenir localement dans le vieillissement du matériau, sous la forme d'un rôle électromécanique [*Dissado98*], ou à travers les coupures de chaines via la formation d'états excités [*Laurent03*].

Dans ces trois directions présentées ci-dessus, les perspectives de travail sont importantes. La thèse de Tran Van Hoan autour du dispositif de mesures de charges par impulsion de pression induite par laser (Laser Induced Pressure Pulse-LIPP) s'inscrivait dans le premier axe tout en permettant d'aborder le deuxième, grâce au développement du dispositif sous haute tension alternative.

7.3.2. Axe 1 : physique de l'injection des charges dans les polymères.

Concernant le premier axe et l'influence des interfaces sur l'injection, la thèse de Tran Van Hoan sur le PET [*Tran10*] avait suggéré que la densité de pièges en surface qui dépend du polymère et même de sa structure, amorphe ou cristalline, modifiait fortement l'injection des électrons, et donc que le rôle du travail de sortie du métal pouvait avoir plus ou moins d'influence selon la densité de pièges. Il s'agit en utilisant le dispositif LIPP d'étayer ces observations en comparant l'influence de métallisations de diverses natures selon l'état du polymère. Signalons qu'une démarche assez analogue est menée au Laplace avec la thèse de M. Taleb [*Taleb09*].

De nombreuses données ont été rapportées sur les courants transitoires d'absorption et de résorption dans différents matériaux et pour différentes conditions de champ et de température. Les techniques récentes de mesures de charges d'espace permettent de décrire plus précisément l'injection et le transport de charges. Or jusqu'à présent, les observations croisées avec ces deux approches n'ont pas permis de corréler complètement les mesures. Si les durées des phases transitoires sont bien identiques [*Gallot-Lavallée03*], les amplitudes des courants ne le sont pas. Ces différences étaient expliquées par des effets de polarisation lente, transfert de chaînes en particulier. Des résultats de Tran Van Hoan, en cours de traitement, semblent confirmer la corrélation en amplitude dans le PET semi-cristallin à 60°C. Ce point doit être confirmé et des corrélations similaires avec les deux techniques dans divers types de matériaux et dans diverses conditions permettraient de clarifier la part de polarisation lente et la part de transfert de charges dans ces phénomènes de courants transitoires.

7.3.3. Axe 2 : dynamique des charges à fréquence industrielle.

La dynamique des charges d'espace sous tension alternative est rendue plus complexe que sous tension continue par les phénomènes de recombinaison qui ont lieu à chaque alternance, en particulier à proximité des électrodes. Cependant, bien que les phénomènes ne soient pas encore parfaitement décrits sous tension continue où les conditions sont pourtant plus adaptées à l'interprétation, et que les paramètres d'interface ne sont pas tous maitrisés (voir section précédente), un certain nombre de caractérisations sous tension alternative ont déjà été menées dans plusieurs laboratoires. Les enjeux industriels, en particulier le développement des câbles à haute tension souterrains, encouragent à défricher ce domaine.

Les mesures de charge d'espace sous tension alternative ont donc essentiellement été menées sur du polyéthylène, de basse ou haute densité, ou réticulé. Quelques tendances se dégagent [*Tran10*] :

- la densité des charges accumulées dans le matériau, pendant une durée d'application de la tension donnée, est plus faible quand la fréquence est plus élevée.

- lorsqu'elle est observée, la charge contenue dans le matériau peut se stabiliser au-delà d'un certain temps de polarisation. Des temps de quelques heures à plusieurs mois ont été rapportés pour différents matériaux et différentes conditions expérimentales.

- l'injection est moins importante, voire inexistante, dans le polyéthylène réticulé.

Plusieurs laboratoires ont accumulé une expérience importante sur les charges d'espace dans le polyéthylène, ce qui n'est pas notre cas. Puisque nous sommes plus familiers avec le PET et bien que du point de vue des applications il ne revêt pas le même intérêt, c'est avec ce matériau que nous pourrions aborder l'étude des charges d'espace sous tension alternative.

7.3.4. Axe 3 : influence des charges sur la tenue diélectrique et le vieillissement des isolants.

L'impact à long terme des charges injectées sur la tenue diélectrique du matériau reste un domaine presque totalement inexploré. C'est pourtant une préoccupation industrielle majeure. Des contacts sont en cours avec deux fabricants de câbles qui nous ont sollicités pour élaborer un programme d'étude à ce sujet.

8. REFERENCES

Revues, ouvrages et conférences :

[Adamson80] M.J. Adamson, "Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials", *J. Mater. Sci.,* vol. 15, p. 1736-1745, 1980.

[Aitken98] F. Aitken, "Modélisation des phénomènes induits par une injection fortement localisée d'énergie dans un liquide", *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, 1998.

[Alquié96] C. Alquié, C. Bert, J. Freestone, R. Hampton, C. Hennion, J. Lewiner, P. Pyne, et S. Verne, "Measurement of space charge distribution in XLPE cables under AC stress", *Proc. of the 7th IEE Int. Conf. on Dielectric Materials, Measurements and Applications (DMMA), (Conf. Publ. No. 430)*, p. 364-367, 1996.

[Antoon81] M.K. Antoon and J.L. Koenig, "Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass-reinforced composites", *J.Polym.Sci.Phy.Ed.*, vol. 19, p. 197-212, 1981.

[Apicella79] A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita et E. Drioli, Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins, *Polymer*, vol.22, p.1143-1148, 1979

[Apicella81] A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita et E. Drioli, Hygrothermal history dependence of equilibrium moisture sorption in epoxy resins , *Polymer*, vol.20, p.1064-1067, 1981

[Apicella88] A. Apicella, L. Egiziano, L. Nicolais and V. Tucci, "Environmental degradation of the electrical and thermal properties of organic insulating materials", *J. Mater. Sci.,* vol. 23, p. 729-735, 1988.

[Ashbee69] K.H.G. Ashbee and R.C; Wyatt, "Water damage in glass fibre/resin composites", *Proc. Roy. Soc. A*., vol.312, p.553-564, 1969

[Audoin07] L. Audoin, X. Colin, B. Fayolle et J. Verdu, "Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères *", Matériaux et techniques*, vol. 95, p. 167-177, 2007.

[Autrans08] J.C. Fothergill and S. Rowe, "Minutes of the 2008 Autrans workshop", Institute of Physics -IOP, UK, 2008.

[Bardonnet] P. Bardonnet, Résines époxydes. Mise en œuvre et applications, Paris, *Techniques de l'ingénieur*, Vol. A 3466, pp. 1-16.

[Bascom70] W. Bascom, "Water at the interface", J. Adhesion, vol. 2, pp. 161-183, 1970.

[Becker04] O. Becker, R.J. Varley et G.P. Simon, "Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites", *European Polymer Journal*, vol.40, p.187-195, 2004

[Bergeret] A. Bergeret et P. Krawczak, Liaison renfort/matrice. Définitions et caractérisation, *Techniques de l'ingénieur*, Paris, vol AM 5 305, 2005.

[Bert95] C. Bert, C. Hennion, J. Lewiner, C. Alquié, N. Hampton, C. Freestone, et S. Verne, "Measurement of space charge distributions under 50 Hz AC stress", *Proc. of the Int. Conf. on Insulated Power Cables, Jicable*, France, p. 195-199, 1995.

[Bonniau81] P. Bonniau et A.R. Bunsell, "A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites", *J. Composite Materials*, vol.15, p.272-293, 1981

[Borsi92] H. Borsi and O. Cachay, "Partial discharge behavior of epoxy-resin impregnated transformer coils", *IEEE Transactions on Electrical Insulation,* vol. 27, N°6, p. 1118-1126, 1992.

[Bosma95] T.J. Bosma, T. Lebey, V. Pouilles, I. Chenerie, Bui Ai and N. Rieux, "The use of mixing laws for modelling the climatic ageing of dielectric materials", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.28, pp. 1180-1186, 1995.

[Bowditch96] M.R. Bowditch, "The durability of adhesive joints in the presence of water", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, vol.16, p.73-79, 1996.

[Broughton00] W.R. Broughton and M.J. lodeiro, “Techniques for monitoring water absorption in fibre reinforced polymer composites”, *National Physical Laboratory Report CMMT(MN)064*, UK, p. 1-15, 2000.

[Brütsch08] R. Brütsch, M. Tari, K. Fröhlich, T. Weiers, R. Vogelsang, “Insulation Failure Mechanisms of Power Generators”, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 24, No.4, July/August 2008.

[Brun07] E. Brun, P. Rain, G. Teissèdre, C. Guillermin and S. Rowe, “Hygrothermal aging of a filled epoxy resin.”, *Proc. 9th IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Diel*., Winchester, p. 239-242, July 2007.

[Brun08] E. Brun, P. Rain, G. Teissèdre, C. Guillermin and S. Rowe, "Caractérisations du conditionnement hygrothermique de résines époxydes chargées silice”, *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 18, N°1, pp. 91-102, 2008.

[Brun09] E. Brun, “Vieillissement hygrothermique d’un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique”, *Thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier Grenoble 1*, 2009.

[Budde06] M. Budde, F. Gerdinand and M. Kurrat, “State estimation of accelerated aged mineral filled epoxy insulating materials”, *Proc. of the 2006 IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Kansas City, USA, pp. 533-536, Octobre 2006.

[Champion94a] J.V. Champion, S.J. Dodd and G.C. Stevens, “An examination of the effect of mechanical stress on electrical breakdown in synthetic resin insulators”, *J. of Phys. D: Applied Physics*, vol.27, p. 142-147, 1994

[Champion94b] J.V. Champion, S.J. Dodd and G.C. Stevens, “Analysis and modelling of electrical tree growth in synthetic resins over a wide range of stressing voltage”, *J. of Phys. D: Applied Physics*, vol.27, p. 1020-1030, 1994

[Champion95] J.V. Champion and S.J. Dodd, “The effect of voltage and material age on the electrical tree growth and breakdown characteristics of epoxy resins”, *J. of Phys. D: Applied Physics*, vol.28, p. 398-407, 1995

[Chateauminois95] A. Chateauminois, B. Chabert, J.P. Soulier et L. Vincent, “Dynamic Mechanical analysis of epoxy composites plasticized by water: artifact and reality”, *Polymer composites*, vol.16, N°4, p. 288-296, 1995

[Cheng03] L. Cheng and T.F. Guo, “Vapor Pressure Assisted Void Growth and Cracking of Polymeric Films and Interfaces”, *Interface Science 11*, pp. 277-290, 2003.

[CIGRE69] CIGRE Working Group 21.03, F.H. Kreuger convener, “Significance of discharges detection”, *Electra*, p. 53-98, 1969.

[Cotinaud82] M. Cotinaud, P. Bonniau et A.R. Bunsell, The effect of water on the electrical properties of glass-fibre reinforced epoxy composites, J. of Material Science, vol.17, p.867-877, 1982

[Crank75] J. Crank, “The mathematics of diffusion”, *Oxford Science Publications*, Oxford University press, 1975.

[Dakin74] T.W. Dakin, “Application of epoxy resins in electrical apparatus”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation,* vol. 9, N°4, p. 121-128, 1974.

[Dakin74b] T.W. Dakin, G. Luxa, G. Oppermann, J. Vigreux, G. Wind and H. Winkelnkemper, “Breakdown of gases in uniform fields. Paschen curves for nitrogen, air and sulfur hexafluoride”, *Electra*, (1974), n°32, p. 61-82

[Dissado92] L.A. Dissado and J.C. Fothergill, Electrical degradation and breakdown in polymers, *Peter Peregrinus*, London, Royaume-Uni, 1992.

[Dissado98] L.A. Dissado, "What role is played by space charge in the breakdown and ageing of polymers”, *3rd Int. Conf. on Electric Charges in Solid Insulators CSC’3*, Tours, France, p. 141-150, July 1998.

[Dissado02] L.A. Dissado, “Understanding electrical trees in solids:from experiment to theory”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,* vol. 9, N°4, p. 121-128, 2002.

[Ezoe97] M. Ezoe, M. Tada and M. Nakanishi, Effects of water absorption on interfacial phenomena in HV insulating materials, *Proc. of the 5th IEEE Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, Seoul, Korea, p. 376-79, May 1997.

[Ezoe99] M. Ezoe, M. Nakanishi, N. Masayuki and J. Shouguo, Effects of interfacial phenomena on dielectric breakdown of filled epoxy resin, *IEEE High voltage engineering symposium*, London, UK, août 1999

[Farahani06] M. Farahani, H. Borsi and E. Gockenbach, “Dielectric response studies on insulating system of high voltage rotating machines”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol.13, n°1, p.383-393, 2006.

[Flandin05] L. Flandin, L. Vouyovitch, A. Beroual, J-L. Bessède and N.D. Alberola, “Influencs of degree of curing and presence of inorganic fillers on the ultimate electrical properties of epoxy-based composites: experiment and simulation”, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, p. 144-155, 2005.

[Fournié86] R. Fournié, Diélectriques. Bases théoriques. *Techniques de l’ingénieur*, Paris, vol D213, 1986.

[Fruth92] B. Fruth and L. Niemeyer, “Computer-aided measurement of partial discharges in HV equipment”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol.27, N°1, p.60-69, 1992

[Fukuda97] A. Fukuda, H. Mitsiu, Y. Inoue et K. Goto, “The influence of water absorption on dielectric properties of cycloaliphatic epoxy”, *Proc. of the 5th IEEE Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric. Materials (ICPADM)*, Seoul, Korea, p 58-61, May 1997.

[Gallot-Lavallée03] O. Gallot-Lavallée, G. Teyssedre, C. Laurent et S. Rowe, “Space charge and orientational polarization within epoxy as probed by the Pulsed Electro-acoustic technique”, *Proc. of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena,(CEIDP),* p. 249-252, 2003

[Gallot-Lavallée05] O. Gallot-Lavallée, G. Teyssedre, C. Laurent and S. Rowe, “Space charge behaviour of an epoxy resin: the influence of fillers, temperature and electrode material”, *J. of Phys. D: Applied Physics*, vol.38, p. 2017-2025, 2005

[Gerdinand04] F. Gerdinand, M. Budde and M. Kurrat, “Electrical and Mechanical Strength of Mineral Filled Epoxy Insulators in Correlation to Power Loss Factor”, *Proc. 8th IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD)*, Toulouse, pp. 376-79, July 2004

[Gonon01] P. Gonon, A. Sylvestre, J. Teyssedre and C. Prior, Combined effects of humidity and thermal stress on the dielectric properties of epoxy-silica composites, *Mater. Sci. Eng. B*, vol.83, p.158-164, 2001

[Griseri02] V. Griseri, L.A. Dissado, J.C. Fothergill, G. Teyssedre, C. Laurent, “Electroluminescence excitation mechanisms in epoxy resin under divergent and uniform fields”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 9, N° 1, p. 150-160, 2002.

[Guillermin02] C. Guillermin, P. Rain and S. Rowe, "Space charge measurements in epoxy resin under DC voltage”, *Proc. of the IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP),* Cancun, Mexico, p. 606-609, october 2002.

[Guillermin04a] C. Guillermin, “"Vieillissement électrique et thermique d’un composite résine époxyde-silice : étude des charges d’espace et de la conduction", *Thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier Grenoble 1*, 2004.

[Guillermin04b] C. Guillermin, P. Rain and S. Rowe, “Characterization of Electro-Thermal Aging of a Filled Epoxy Resin”, *Proc. 8th IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD)*, Toulouse, p. 351-354, July 2004.

[Guillermin06] C. Guillermin, P. Rain and S. Rowe, “Evidence for space charge injection in epoxy resin using transient and steady-state currents”, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, p. 515-524, 2006.

[Gulski92] E. Gulski and F.H. Kreuger, “Computer-aided recognition of discharges sources”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 27, N° 1, p.82-92, 1992.

[Gutfleisch95] F. Gutfleisch and L. Niemeyer, “Measurement and simulation of PD in epoxy voids”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol.2, N°5, pp.729-743, 1995

[Hackam71] R. Hackam, “Breakdown potential of water vapour in plane parallel electrodes”, *J. Phys. D: Appl. Phys*., Vol.4, pp. 1134-1139, 1971.

[Helgeson99] A. Helgeson and U. Gäfvert, "Dielectric response during curing of a resin-rich insulation system for rotating machine”, *Proc. of the IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP),* p. 289-292, 1999.

[Ho02] Y. Ho, G. Chen, A. Davies, S. Swingler, S. Sutton, R. Hampton, et S. Hobdell, "Measurement of space charge in XLPE insulation under 50 Hz ac electric stresses using the LIPP method", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,* vol. 9, p. 362-370, 2002.

[Holé93] S. Holé, C. Alquié, et J. Lewiner, "Space charge distribution determination under AC stress", *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, vol. 316, p. 157-162, 1993.

[Hui10] L. Hui, J.K. Nelson and L.S. Shadler, "The influence of moisture on the electrical performance of XLPE/silica nanocomposites", *Proc. 10th IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD)*, Potsdam, Germany, B3-2, July 2010.

[Iizuka99] T. Iizuka, K. Yoshimoto, H. Takai, K. Fukunaga, T. Maeno, "Measurement of space charge distribution in epoxy resin", *Electrical Engineering in Japan*, Vol. 129, Issue 3, p. 9–16, 1999

[Ivanova00] K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrosman, "Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy", *Polymer*, vol.41, p.6787-6796, 2000

[Janssen99] A. Janssen H., Seifert J.M. and Kärner H.C., Interfacial phenomena in composite high voltage insulation, *IEEE Transactions on dielectrics an Electrical Insulation*, vol. 6, 1999, p. 651-659.

[Kadotani80] K. Kadotani, "Electrical properties of the glass/epoxy interface", *Composites*, p. 199-204, octobre 1980.

[Kattan89] R. Kattan, A. Denat and O. Lesaint, "Generation, growth and collapse of vapor bubbles in hydrocarbon liquids under a high divergent field", *J. of Appl. Phys.,* vol.66, N°9, p. 4062-4066, 1989.

[Kao84] K.C. Kao, "New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators", *J. of Appl. Phys.,* vol.55, N°3, p. 752-755, 1984.

[Kaelble77] D.H. Kaelble and P.J. Dynes, "Hygrothermal aging of composite materials", *J. of Adhesion*, vol. 8, p. 195-212, 1977.

[Kärner82] H.C. Kärner et U. Stietzel, "The influence of moisture on the electrical properties of polymeric insulating materials", *IEEE Proc. of the Int. Symp on electrical insulating (ISEI)*, Tokyo, p.51-55, 1982.

[Kärner84] H.C. Kärner, U. Stietzel, M. Saure and W. Gölz, "Determination of small water contents in solid organic insulating materials and the influence of moisture on the dielectric properties", *CIGRE Report 15-02*, 1984.

[Kärner91] H.C. Kärner and M. Ieda, "Technical aspects of interfacial phenomena in solid insulating", *Proc. of the 5th IEEE Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, Seoul, Korea, p. 592-597, 1991.

[Kasturiarachchi85] K.A. Kasturiarachchi and G. Pritchard, "Scanning electron microscopy of epoxy-glass exposed to humid condition", *J. of Mat. Sc.,* vol. 20, p. 2038-2044, 1985.

[Khelidj06] N. Khelidj, X. Colin, L. Audoin and J. Verdu, "Oxydation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation.", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1598-1605, 2006.

[Krämer87] A. Krämer, H.C. Karner, E. Hubler and K.A. Munk, "Improvement of ageing resistivity of cycloaliphatic epoxy resin", *Proc. of the 5th Int. Symp on High Voltage Engineering (ISH)*, Braunschweig, 1987.

[Krasucki60] Z. Krasucki, H.F. Church and G. C. Garton, "A new explanation of gas evolution in electrically stresses oil-impregnated paper insulation", *Journal of the electrochemical society*, Vol. 107, N° 7, pp. 598-602, 1960.

[Kreuger93] F.H. Kreuger, E. Gulski and A. Krivda, "Classification of partial discharges", *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 28, N° 6, p. 917-931, 1993.

[Kumazawa94] T. Kumazawa, M. Oishi and M. Todoki, "High-humidity deterioration and internal structure change of epoxy resin for electrical insulation", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, n°1, p. 133-138, 1994.

[Kumazawa97] T. Kumazawa, M. Oishi, M. Todoki and T. Watanabe, “Physical and chemical structure change of filled epoxy due to water absorption”, *Proc. of the 5th IEEE Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, Seoul, Korea, p. 491-494, 1997.

[Kutil94] A. Kutil and K. Fröhlich, ”A multistress test procedure for qualification of composite insulation materials in GIS”, *Proc. of the IEEE Int. Symp. on Electrical Insulation (ISEI)*, Pittsburg, PA USA, June 5-8, pp. 58-61, 1994.

[Laurent92] C. Laurent and C. Mayoux, “Partial Discharge Part XI: Limitations of PD as a diagnostic for deterioration and remaining life”, *IEEE Electr. Insul. Mag*., Vol. 8, N°2, pp. 14-17, 1992

[Laurent03] C. Laurent, "Space charge-induced damage in synthetic insulations”, *Proc. of the 13th Int. Symp. on High Voltage Engineering (ISH)*, Netherlands, p. 141-150, 2003.

[Le Huy90] H.M. Le Huy, “Vieillissement d’un réseau epoxy-anhydride”, *Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d’arts et métiers*, 1990.

[Le Huy92] H.M. Le Huy, V. Bellanger, M. Paris and J. Verdu, “Thermal oxydation of anhydride cured epoxies. II-Depth distribution of oxydation products”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 35, p. 171-179, 1992.

[Li94] Y. Li and J. Unsworth, “Effect of physical aging on dielectric, thermal and mechanical properties of cast-epoxy insulators”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,* vol. 1, N°1, p. 9-17, 1994.

[Marić09] D. Marić, N. Škoro, G. Malović and Z. Lj. Petrović, “Low pressure breakdown in water vapour”, *Proc. of the 29th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Topic number 8, Cancún, México, 2009.

[Mary00] D. Mary, D. Malec, et O. Fanjeau, “Strong evidence of charge recombination in LDPE under a moderate 50 Hz AC field”, *Proc. of the 2000 IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, vol.1, p. 141-144, 2000.

[Maxwell83] I.D. Maxwell et RA. Pethrick, “Dielectric studies of water in epoxy resins*”, J.Polym.Sci*, vol.28, p.2363-2379, 1983

[May88] A.C. May, *Epoxy resins*, New York, Dekker Edition, 1988.

[Meek78] J.M. Meek and J.D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*, John Wiley & Sons, New-York, 1978.

[Montanari88] G.C. Montanari and P.K. David, “Correlation of Arrhenius parameters. The electrotechnical aging compensation effect [comment and reply]”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation,* vol. 23, N°6, p. 1057-1063, 1988.

[Montanari93] G.C. Montanari and L. Simoni, “Aging phenomenogy and modelling”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation,* Vol. 28, N°5, p. 755-776, 1993.

[Montanari98] G.C. Montanari and I. Ghinello, "Space charge and electrical conduction-current measurements for the inference of electrical degradation threshold”, *3rd Int. Conf. on Electric Charges in Solid Insulators CSC’3*, Tours, France, p. 302-311, July 1998.

[Montanari08] G.C. Montanari, “Void to tree transition scenarios”, *IOP workshop,* Autrans, France, 2008.

[Morel08] B. Morel, “Vieillissement thermohydrique de silices nanométriques”, *Thèse de doctorat de l’Université François Rabelais de Tours*, 2008.

[Murayama70] T. Murayama and J.P. Bell, “Relation between the network structure and dynamic mechanical properties of a typical amine-cured epoxy polymer”, *J. Polymer Science*, Part A-2, vol.8, p.437-445, 1970

[Myslinski93] P. Myslinski and Z. Lazowski, “The effect of silica surface modification on the dielectric properties of silica-filled epoxy compounds”, *Materials Chemistry and Physics*, vol.33, pp. 139-144, 1993.

[Nakamura93] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, A. Tanaka and M. Okubo, “Thermal shock test of IC packages sealed with epoxy molding compounds filled with irregular-shaped silica particles”, *J. Appl. Polymer Science.,* vol.49, p. 331-336, 1993.

[Nakanishi79] K. Nakanishi, S. Hirabayashi and Y. Inuishi, “Phenomena and mechanisms of tree inception in epoxy resins”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation,* vol. 14, N°6, p. 306-314, 1979.

[Ngono99] Y. Ngono, “ Comportement à long terme des résines thermodurcissables en milieu irradiant ; rôle et action de l’eau”, *Thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier Grenoble 1*, 1999.

[Nguyen95] T. Nguyen, D. Bentz and E. Byrd, “Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate”, *J. of coatings technology*, vol. 67, N° 844, pp. 37-46, 1995.

[Nguyen96] T. Nguyen, E. Byrd and D. Bentz, “In situ measurement of water at the organic coating/substrate interface”, *Progress in organic coatings,* vol. 27, p. 181-193, 1996

[Nguyen98] T. Nguyen, E. Byrd, D. Alsheh, K. Aouadi and J. Chin, “Water at the polymer/substrate interface and its role in durability of polymer/glass fiber composites”, Durability of fibre reinforced polymer (FRP), *Proc. of the 1st Int. Conf. on Composites for Construction (CDCC’98)*, Canada, p. 451-462, 1998

[Okamoto86] T. Okamoto and T. Tanaka, “Novel partial discharge measurement computer-aided measurement system”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation,*Vol. 21, N° 6, p.1015-1019, 1986.

[Park02] J.S. Park, D.I. Seo et J.R. Lee, “Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites*”, Colloid Interface Sci*, vol.251, p.160-165, 2002

[Peczalski05] R. Peczalski et M. Laurent, “Transferts dans les aliments solides, Outils simplifiés de calcul“, Paris, *Techniques de l’ingénieur*, Vol. F 2005, pp. 1-20.

[Petit05a] A. Petit, communication privée, 2005.

[Petit05b] J.A. Petit, Y. Baziard, V. Nassiet et B. Hassoune-Rhabbour, *Durabilité des assemblages collés,* Techniques de l’ingénieur, vol. COR 160, p.1-15, 2005.

[Pham Huong05] T. Pham Huong, “Caractérisation et modélisation du comportement diélectrique d’un matériau composite soumis à un vieillissement hydrothermique ”, *Thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier Grenoble 1*, 2005.

[Prasad60] A.N. Prasad and J.D. Craggs, “Measurement of ionization and attachment coefficients in humid air in uniform fields and the mechanism of breakdown”, *Proc. Phys. Soc*., vol. 76, p. 223-232, 1960.

[Qotba05] R. Qotba, “Etude expérimentale des phénomènes induits dans un liquide par une injection fortement localisée d’énergie ”, *Thèse de doctorat de l’Université Joseph Fourier Grenoble 1*, 2005.

[Rain10a] P. Rain, E. Brun, C. Guillermin, S. Rowe, “Hygrothermal ageing of a filled epoxy resin: measurements of the insulation properties and qualitative modelling”, *Proc. 10th IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD)*, Potsdam, Germany, A1-1, July 2010.

[Rain10b] P. Rain, E. Brun, C. Guillermin, and S. Rowe, “Experimental model of a quartz/epoxy interface submitted to a hygrothermal ageing: a dielectric characterization.”, *Proc. 10th IEEE Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD)*, Potsdam, Germany, A2-8, July 2010.

[Rain10c] P. Rain, E. Brun, C. Guillermin, S. Rowe, “Prebreakdown Phenomena of a Filled Epoxy Resin due to a Hygrothermal Aging.” Soumis à *IEEE Transactions on D ielectrics an Electrical Insulation*

[Rieux94] N. Rieux, V. Pouilles and T. Lebey, “Dielectric spectroscopy of epoxy based insulation systems aged under functionnal electrical and thermal conditions”, *Proc. of the IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP),* 1994

[Sandrolini84] F. Sandrolini, A. Motori, S. Masoni, G.C. Montanari, G. Pattini and L. Simoni, « Evaluation of thermal aging of an insulating composite material by dielectric and microstructural investigations », *Proc. of the IEEE Int. Symp. on Electrical Insulation (ISEI)*, Montréal, Canada, p. 280-283, 1984.

[Schlupp09] P. Schlupp, V. Boucher, P. Rain, A. Petit " Partial Discharge Measurements on Glass-Mica-Epoxy Samples for electrical insulation during Accelerated Thermo-Oxidative Aging”, *INSUCON : International Electrical Insulation Conference*, Birmingham, Royaume-Uni, p. 163-170, May 2009.

[Schrijver97] C. Schrijver, A. Herden and H.C. Kärner, A chemical approach to the dielectric aging of fibre-reinforced polymer (FRP) insulators, *European Trans. on Electrical Power*, vol. 7,N° 2, p. 99-105, 1997.

[Shibuya77] Y. Shibuya, S. Zoledzowski and J.H. Calderwood, "Void formation and electrical breakdown in epoxy resin", *IEEE Transactions on Power Apparatus and System*, vol. PAS-96, N°1, p. 198-207, 1977.

[Simoni81] L. Simoni, "A general approach to the endurance of electrical insulation under temperature and voltage", *IEEE Transactions on Electrical Insulation,* Vol. 16, N°4, p. 277-289, 1981.

[Singh88] D.B. Singh, A. Kumar, V.P. Tayal et B. Sanyal, "Effect of moisture and electronic packaging exhalates on the electrical conductivity of epoxy laminate", *J.Mater.Sci.,* vol.23, p.3015-3025, 1988

[Smit01] J.J. Smit, P.H.F. Morshuis and J. Beyer, "Insulation threshold for electrical ageing obtained by space charge and conduction current measurements", *4th Int. Conf. on Electric Charges in Non-conductive Materials CSC'4*, Tours, France, p. 201-204, July 2001.

[Sylvestre01] A. Sylvestre, P. Gonon, P. Rain and A. Khomsi, "Space charge investigation in unfilled epoxy resins aged under ac field and high temperature", *Proc. 4th Intern. Conf. on Electric Charges in Non-conductive Materials*, Tours, p. 404-407, July 2001.

[Taleb09] M. Taleb, G. Teyssèdre et S. Le Roy, "Role of the interface on charge build-up in a Low-Density Polyethylene: Surface roughness and Nature of the Electrode", *Proc. of the IEEE Int. Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP),* 2009

[Tanaka80] T. Tanaka and T. Okamoto, "Analysis of q-n and ϕ-n characteristics of partial discharge in several electrode systems", *Proc. of the IEEE Int. Symp. on Electrical Insulation (ISEI)*, p.190-193, 1980.

[Teyssedre01] G. Teyssedre, C. Laurent, G.C. Montanari, F. Palmieri, A.See, L.A. Dissado and J.C. Fothergill, "Charge distribution and elecytroluminescence in cross-linked polyethylene under dc field", *J. of Phys. D: Applied Physics*, vol.34, p. 2830-2844, 2001

[Todd03] M.G. Todd and F.G. Shi, "Characterizing the interterphase dielectric constant of polymer composite materials : Effect of chemical coupling agents", *J. Appl. Phys*., vol. 94, issue 7, p.4551-4557, 2003

[Tran10] Tran Van Hoan, "Injection de charges dans le polyéthylène téréphtalate à partir de la méthode de l'onde de pression induite par impact laser (LIPP) : modélisation physique et optimisation de la méthode, influence des paramètres de l'interface métal-isolant", *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, 2010.

[Verdu00] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, Paris, *Techniques de l'ingénieur*, vol AM 3 165, 2000.

[Verdu02] J. Verdu, Vieillissement chimique : modélisation cinétique, Paris, *Techniques de l'ingénieur*, vol AM 3 153, 2002.

[Verdu05] J. Verdu, Vieillissement physique, *Techniques de l'ingénieur*, Paris, vol AM 3 150, 2005.

[Vogelsang06] R. Vogelsang, T. Weiers, K. Fröhlich and R. Brütsch, "Electrical breakdown in high-voltage winding insulations of different manufacturing qualities", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 22, N°3, May-June 2006.

[Vouyovitch06] L. Vouyovitch, N.D. Alberola, L. Flandin, A. Beroual and J.L. Bessède, "Dielectric breakdown of epoxy-based composites: relative influence of physical and chemical aging", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 13, N° 2, p. 282-292, 2006.

[Xu03] S. Xu and D.A. Dillard, "Environmental aging effects on thermal and mechanical properties of electrically conductive adhesives", *J. Adhesion,* vol. 79, p. 699-723, 2003.

[Yamanaka99] S. Yamanaka, H. Kawamura, M. Ezoe et M. Tada, "Frequency dependence of dielectric properties for water absorbed epoxy resin filled with silica", *Proc. of the IEE High Voltage Engineering symposium*, p.67-70, 1999.

[Zhang96] Y. Zhang, J. Lewiner, C. Alquié, N. Hampton, "Evidence of a strong correlation between space charge buildup and breakdown in cable insulators under DC stress ", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,* vol. 3, N°6, p. 778-783, 1996.

[Zou07] C. Zou, The effect of humidity and surface functionalisation on the dielectric properties of nanocomposites, *Thèse de doctorat, Université de Leicester*, 2007

[Zou08] C. Zou, J.C. Fothergill and S.W. Rowe, "The effect of water absorption on the dielectric properties of epoxy nanocomposites", *IEEE Transactions on Dielectrics an Electrical Insulation*, vol. 15, N°1, p. 106-117, 2008.

Normes et documentation techniques :

[Bourgeois06] E. Bourgeois, documentation technique, « Fil de verre silionne », S2, 02/06

[CEI216-01] Norme CEI 216-1, Matériaux isolants électriques- Propriétés d'endurance thermique, AFNOR, 2001.

[Ciba98] Fiche technique Araldite CY225, Ciba, 1998.